

Т. П. ЖУЗЕ

РОЛЬ
СЖАТЫХ ГАЗОВ
как растворителей

Т. П. ЖУЗЕ

РОЛЬ
СЖАТЫХ ГАЗОВ
как растворителей



МОСКВА «НЕДРА» 1981

УДК [553.981:(53+54)] (024)

Жузе Т. П. Роль сжатых газов как растворителей. — М., Недра, 1981, 165 с.

Рассматриваются теоретические положения о растворяющей способности сжатых газов и методы определения растворимости в них различных веществ. Показана роль сжатых газов в извлечении и переносе углеводородов, а также в образовании нефтяных, газовых и некоторых рудных месторождений. Освещаются вопросы применения сжатых газов для разделения смесей термически неустойчивых веществ и для экстракции. Приводятся материалы по использованию сжатых газов для увеличения нефтеотдачи пласта.

Для инженерно-технических и научных работников нефтяной, газовой и химической промышленности.
Табл. 77, ил. 66, список лит. — 207 назв.

Рецензент д-р геол.-минер. наук *И. С. Старобинец* (ВНИИЯГГ)

В последние годы возрос интерес к надкритическим флюидам как растворителям в различных технических процессах и в аналитической практике. Об этом свидетельствует прошедший впервые в мире в ФРГ в 1978 г. симпозиум по надкритическим флюидам как селективным растворителям. Обсуждается и участие надкритических растворителей в переносе веществ в природе.

В СССР систематическим исследованием растворяющей и селективной способности различных надкритических сжатых газов начали заниматься с начала 60-х годов, и наша страна имеет приоритет по их использованию в качестве селективных растворителей в ряде технических процессов. В связи с этим важно осветить современное состояние этого вопроса как в отношении изученности свойств различных сжатых надкритических флюидов в качестве растворителей, так и в аспекте их роли в технических и природных процессах.

В книге рассматриваются теоретические вопросы растворения веществ в надкритических газах и жидкостях и приводятся данные, характеризующие их растворяющую способность по отношению к различным классам веществ в широком диапазоне температур и давлений. Растворяющую способность газы и пары многих жидкостей приобретают при их сжатии при надкритических температурах до некоторых давлений, неодинаковых для различных флюидов и веществ. Растворяющими и селективными свойствами надкритических газов и жидкостей можно управлять, меняя температуру и степень сжатия их. С этой характерной особенностью газовых растворителей связана возможность их использования для разделения смесей веществ. В книге дано несколько примеров такого разделения в аналитической практике и технологических процессах. Выделение отдельных компонентов смеси из газового раствора осуществляется при ступенчатом снижении его давления или при повышении его температуры.

Сжатые надкритические флюиды могут переносить в природных условиях растворенные в них вещества на большие расстояния, так как их вязкость даже при высоких давлениях значительно ниже вязкости жидких растворов, а диффундирующая способность во много раз выше.

По современным представлениям перенос жидких углеводородов сжатыми надкритическими природными газами лежит в основе образования некоторых типов углеводородных зале-

жей. В книге приводятся материалы, подтверждающие эти представления.

Большое внимание в книге уделяется свойствам водяного пара как растворителя различных неорганических соединений. Эти свойства вызывают значительные осложнения при эксплуатации современных тепловых электростанций, использующих пар сверхвысоких параметров. Надкритический водяной пар играет большую роль в образовании некоторых типов эндогенных рудных месторождений, а также в процессах преобразования осадочных пород, контактирующих с интрузивами.

В книге не затрагиваются химические транспортные реакции, т.е. перенос элементов в результате протекания химических реакций между веществом и газом с образованием летучих подвижных соединений.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
О РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ
В СЖАТЫХ ГАЗАХ

В этой главе рассматривается явление растворимости веществ в надкритических газах и жидкостях, сжатых до относительно высоких плотностей, при которых уже отчетливо проявляются силы молекулярного взаимодействия между компонентами растворяемого вещества и растворителя. Отсюда следует, что в основе растворимости веществ в надкритических флюидах лежит то же явление, что и при образовании жидких растворов. Растворение веществ в надкритическом флюиде сопровождается, как правило, изменением объема и тепловым эффектом, так же как и у жидких растворов.

Способность веществ растворяться в сжатых надкритических газах известна давно. Еще в 1854 г. М. Реньо (M. V. Regnaud) обратил внимание на увеличение давления насыщенного пара жидкости, а также твердого тела в присутствии постороннего, не растворяющегося в них газа.

Растворение KI и NaI в этиловом спирте, нагретом до температуры, превышающей его критическую, наблюдали И. Б. Хенни и И. Хогарт [I. B. Hanny, I. Hogart, 1879, 1881 гг.]. При изотермическом снижении давления эти соли осаждались из паров и вновь растворялись при сжатии. Интересные опыты были проведены П. Виллардом (1896 г.), растворившим парафин, иод и камфару в метане, сжатом до 150—200 кгс/см². При понижении давления парафин выделялся в виде чешуек, а камфара кристаллизовалась на стенках трубки. Е. Франклин и К. Краус в 1900 г. обнаружили, что электропроводные растворы ряда солей в жидком аммиаке оставались проводящими и при температуре выше критической температуры растворителя.

Б. Голицин (1890 г.) отметил, что упругость насыщенного водяного пара в воздухе не равна его упругости в безвоздушном пространстве. Эти наблюдения находились в противоречии с законом Дальтона, по которому количество пара, насыщающего данный объем, не зависит от присутствия в нем постороннего газа и тем более от его природы и давления. Проверка этого закона показала, что он верен при низких давлениях и совершенно неверен при высоких.

Известно, что при низких давлениях реальных газов взаим-

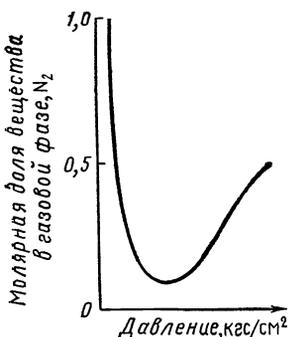


Рис. 1. Изотерма растворимости вещества в сжатом газе

в газе от его давления при постоянной температуре (рис. 1). Левая ветвь кривой соответствует конденсации вещества из газовой фазы при повышении давления, а правая — растворимости вещества в сжатом газе. При определенном давлении кривая проходит через минимум. Перегиб кривой указывает, что сжатие газа достигло такой величины, при которой газ начинает проявлять растворяющую способность по отношению к растворяемому веществу.

Критические параметры некоторых газов и жидкостей, широко используемых в настоящее время в качестве надкритических растворителей, приведены в табл. 1. В качестве примера в табл. 2 показаны величины плотности метана при различных

модействии между их молекулами, за исключением упругих столкновений, пренебрежимо мало. Сжатие газа вызывает уменьшение расстояния между его молекулами и увеличение взаимодействия между ними. При температурах ниже критической температуры газа (t_c) сжатие приводит к его конденсации. Выше же t_c газы не конденсируются ни при каких давлениях.

Плотность надкритического газа, связанная с его растворяющей способностью, зависит от давления значительно сильнее, чем плотность жидких растворителей. И этим объясняется сложный вид кривой, показывающей зависимость растворимости веществ

Таблица 1

Температура кипения и критические параметры некоторых веществ

Вещество	t_K , °C	t_c , °C	p_c , кгс/см ²	ρ_c , г/см ³
Вода	100	374,15	225,6	0,326
Азот	-195,8	-147,0	34,6	0,311
Углекислый газ	-78,5	31,15	75,2	0,448
Сероводород	-60,2	100,5	91,4	—
Метан	-161,5	-82,1	47,3	0,162
Этан	-88,0	32,4	49,9	0,203
Пропан	-44,5	96,8	43,4	0,220
<i>n</i> -Бутан	-0,5	152,0	38,7	0,228
Изобутан	-11,7	135,0	36,2	0,221
<i>n</i> -Пентан	36,3	196,6	34,4	0,239
<i>n</i> -Гексан	69,0	234,2	30,5	0,234
Бензол	80,1	288,9	49,9	0,302
Метанол	64,7	240,5	81,5	0,272
Изопропанол	82,5	235,3	48,5	0,273
Диэтиловый эфир	34,6	193,6	37,5	0,267

Плотность надкритического метана, г/см³.

Давление, кгс/см ²	Температура, °С				
	50	105	125	138	154
100	0,065	0,053	0,049	0,047	0,045
200	0,132	0,104	0,097	0,092	0,088
300	0,186	0,149	0,139	0,134	0,127
400	0,222	0,185	0,173	0,168	0,160
500	0,249	0,213	0,202	0,195	0,187
600	0,270	0,235	0,224	0,218	0,210

температурах и давлениях. Сведения о плотностях других надкритических флюидов будут даны в главе III.

Термодинамическое равновесие в гетерогенных системах при повышенных давлениях впервые было изучено Дж. Гиббсом (1875—1878 гг.).

Позднее влияние давления постороннего газа на давление насыщенного пара жидкости или твердого тела было рассмотрено в работах [Poynting J. H., 1881 г.; Pollitzer F., Strebel E., 1924 г.; Perkins A. I., 1937 г.; Кричевский И. Р., 1948 г. 1952; Ewald A. H., Jepson W. B., Rowlinson I. S., 1953 г.; Ewald A. H., 1955 г.; Prausnitz I. M., Benson P. R., 1959 г.; Lehman H., Ruschitzky, 1966., Prausnitz I. M., 1968 г.]. Особенно много исследований в этой области провели И. Р. Кричевский, Дж. Раулинсон, Дж. Прауэниц.

Известен ряд обзорных работ, посвященных вопросу растворимости твердых и жидких веществ в сжатых газах [Booth H. E., Bidwell R. M., 1949 г., Robin S., Vodar B., Bergeon R., 1951 г.; Жузе Т. П., 1974; Rowlinson J. S., M. J. Richardson, 1959 г. и др]. В ранних обзорах Е. Ингерсона, [E. Ingerson 1934 г.] и Т. Гиллингэма, [Cillingham, 1948 г.], а также в кинге Ф. Г. Смита «Физическая геохимия» (1968 г.) рассмотрено растворение в сжатых газах, в том числе в надкритическом водяном паре, веществ, представляющих интерес для геологов.

Для описания фазового равновесия в системах газ—жидкость и газ—твердое тело при высоких давлениях используются такие термодинамические параметры компонентов системы как летучесть, коэффициент активности, парциальные молярные объемы и другие, которые обычно применяются и при рассмотрении равновесия в гетерогенных системах при низких давлениях.

Увеличение давления насыщенного пара вещества из-за наложения внешнего давления на конденсированную фазу известно под названием эффекта Пойнтинга [Poynting J. 1881 г.]. Он первый показал, что наложение внешнего давления увеличивает химический потенциал твердого вещества μ_2 (тв. т) на некоторую величину.

$$\mu_2(\text{тв.т.}) = \mu_2^*(\text{тв.т.}) + pV_2(\text{тв.т.}) \quad (1)$$

Здесь $\mu_2^*(\text{тв.т.})$ — стандартный химический потенциал; $V_2(\text{тв.т.})$ — молярный объем твердого тела, а p — давление введенного постороннего газа. При выводе этого уравнения принималось, что газ не растворяется в твердом теле и тело несжимаемо.

При повышении в системе жидкость — пар давления посторонним газом на $dp_{\text{вн}}$ и вновь установившемся равновесии изменения термодинамического потенциала вещества в газовой (dz^g) и жидкой ($dz^ж$) фазах будут одинаковыми

$$dz^ж = dz^g \quad (2)$$

Учитывая, что

$$dz^ж/dp_{\text{вн}} = V^ж,$$

$$dz^g/dp = V^g$$

уравнение (2) перейдет в

$$V^ж dp_{\text{вн}} = V^g dp, \quad (3)$$

где $V^ж$ и V^g — молярные объемы вещества в конденсированном состоянии и в газовой фазе; dp — увеличение давления насыщенного пара вещества, вызываемое увеличением внешнего давления на $dp_{\text{вн}}$. Принимая, что пар вещества в газовой фазе

ведет себя как идеальный газ и $V^ж = \text{const}$ получают расчетное уравнение

$$\ln \frac{p'}{p} = \frac{V^ж}{Rl} (p_{\text{вн}} - 1), \quad (4)$$

где p' и p — давления насыщенного пара вещества в присутствии и отсутствии постороннего газа, а $p_{\text{вн}}$ — давление постороннего инертного газа.

Результаты подсчетов p' по этому уравнению дают, как правило, заниженные величины по сравнению с определяемыми экспериментально. Из уравнения (4) следует, что давление насыщенного пара вещества, т. е. концентрация его в газовой фазе, в присутствии постороннего газа не зависит от природы последнего. На

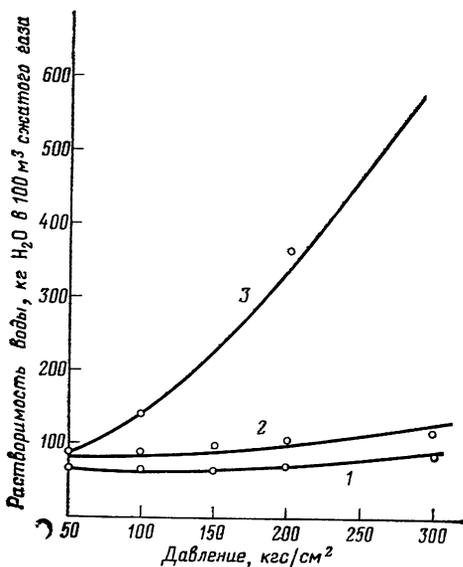


Рис. 2. Растворимость воды в сжатых газах при 100 °C
1 — азот (100 °C); 2 — метан (104 °C); 3 — углекислый газ (100 °C)

рис. 2 приведены экспериментальные данные содержания паров воды в ряде газов при различных давлениях, которые показывают, насколько ошибочно это положение. Объясняется это тем, что в уравнении (4) не учтены силы взаимодействия между молекулами газа и растворенного вещества.

И. Р. Кричевский (1952 г.) показал, что при постоянной температуре величина изменения молярной доли вещества 2 в газе (принимаемом за идеальный) от давления определяется разностью молярных объемов этого вещества в обеих фазах

$$\frac{\partial \ln N_2'}{\partial p} = \frac{V_2'' - \bar{V}_2'}{RT}, \quad (5)$$

где V_2'' — молярный объем вещества в конденсированной фазе при температуре T и давлении p системы, а \bar{V}_2' — парциальный молярный объем вещества 2 в газовой фазе при тех же p и T ; N_2' — молярная доля вещества 2 в газовой фазе.

При низких давлениях $\bar{V}_2' \gg V_2''$, поэтому производная $d \ln N_2' / dp$ является отрицательной и растворимость вещества 2 падает (левая ветвь изотермы растворимости, см. рис.1). При некотором давлении, различном для каждого вещества, эти объемы делаются равными, а растворимость достигает минимума. По мере дальнейшего роста давления объем \bar{V}_2' становится меньше V_2'' и растворимость вещества в газе начинает увеличиваться. Чем выше давление, тем заметнее становятся силы отталкивания между молекулами газового раствора и V_2' может начать расти вместе с давлением.

При еще больших давлениях плотность газового раствора приближается к плотности жидкости и изменение объемов вещества в обеих фазах может мало отличаться друг от друга, и тогда давление мало влияет на растворимость. Давление, при котором наблюдается минимум растворимости вещества 2, тем меньше, чем больше его молярный объем в конденсированной фазе. Давление минимума растворимости зависит также от природы газа.

Интегрируя уравнение (5) при пренебрежении зависимостью V_2'' от давления, используя закон идеальных газов для компонентов газовой фазы и потенцируя, получают выражение для расчета N_2' в явной форме

$$N_2' = \frac{p_2}{p} \exp \left[\frac{V_2''}{RT} (p - p_2^0) \right], \quad (6)$$

где p — давление в системе; p_2^0 — давление насыщенного пара вещества 2 в конденсированной фазе в отсутствие внешнего давления; p_2 — давление пара вещества 2 в газовой фазе системы.

В интервале не очень больших давлений это уравнение качественно верно описывает зависимость содержания вещества в сжатом газе от давления. При более высоких давлениях даже качественное сходжение нарушается. Это объясняется тем, что при выводе этого уравнения, так же как и при выводе уравнения (4), не учитывались силы взаимодействия между молекулами компонентов в газовой фазе, которые всегда специфичны.

Особенно недопустимо пренебрежение этими силами при повышенных и высоких давлениях, так как с возрастанием давления сначала начинают сказываться силы притяжения между молекулами газовой фазы, а при более высоких давлениях — силы отталкивания.

В связи с трудностями экспериментального определения растворимости веществ в газах при высоких давлениях были разработаны различные расчетные уравнения. В некоторых из них для учета сил взаимодействия между компонентами газового раствора использовались выражения, применяющиеся в молекулярной физике и статистической механике.

В других же уравнениях для описания газожидкостного равновесия используется термодинамика, в частности равенство при равновесии летучестей компонента 2 в газовой и жидкой фазах.

Одно из простейших расчетных уравнений первого типа было выведено С. Робеном, Б. Водаром, Р. Бержоном [Robin S., Vodar B., Bergon R., 1951 г.] для интерпретации экспериментальных данных С. Робена [Robin S., 1950 г.] по растворимости твердого фенантрена в различных газах, которое имело вид:

$$\ln \frac{m}{m_0} = \rho \left[\frac{V_s}{22400} - \frac{2B_{AB} N}{22400} \right], \quad (7)$$

где m — масса вещества, растворенная в 1 см³ газовой фазы плотностью ρ^* ; m_0 — масса вещества в 1 см³ газовой фазы в отсутствии сжатого газа, т. е. масса, соответствующая нормальной упругости пара вещества при данной температуре; V_s — мольный объем твердого вещества; N — число Авогадро; B_{AB} — второй вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие между молекулой А и В (второй перекрестный коэффициент). Принималось, что оба компонента в газовой фазе подчиняются уравнению состояния со вторым вириальным коэффициентом.

Значение B_{AB} находят из уравнения

$$B_{AB} = \int_0^{\infty} (1 - e^{-\epsilon_{AB}/RT}) 4\pi r^2 dr, \quad (8)$$

* ρ — берется в единицах Амага.

где ϵ_{AB} — потенциальная энергия взаимодействия между парой молекул А и В в функции расстояния между ними (r). Величина $\epsilon_{AB}(r)$ подсчитывается по уравнению для расчета потенциала Леннарда — Джонса

$$\epsilon_{AB}(r) = 4 \epsilon_{AB}^* \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right]. \quad (9)$$

Здесь ϵ_{AB}^* и σ_{AB} — константы, имеющие размерность энергии и длины; ϵ_{AB}^* — максимальная энергия притяжения двух молекул, находящихся на расстоянии r , равном $2\delta_{AB}$, соответствующем наибольшей глубине потенциальной ямы; δ_{AB} — расстояние между молекулами, при котором $\epsilon_{AB}(r)$ равно 0.

Первый член правой части уравнения (7) $\rho V_s/22400$ представляет собой эффект Пойнтинга для случая твердого тела, подвергнутого давлению газа, и он не зависит от природы газа. Второй член учитывает молекулярные взаимодействия компонентов газового раствора и зависит от природы газа, и им объясняется неодинаковая растворимость данного вещества в различных газах.

Основной недостаток уравнения (7) заключается в том, что он предполагает линейный ход зависимости содержания вещества в газовой фазе от плотности газа. Для многих реальных систем такая прямолинейная зависимость не имеет места. Кроме того, в уравнение (7) входит величина V_s , которая принимается за постоянную величину, что не всегда верно при больших давлениях.

Для разбавленных газовых растворов предложено более совершенное уравнение [Charnley A., Cook D., Ewald A. H., Rowlinson J. S., 1952 г.]

$$\ln \left(\frac{x_2}{x_2^0} \right) = \frac{V_2^s - B_{12}}{V} - \frac{3}{2} \frac{C_{112}}{V^2} - \frac{4}{3} \frac{D_{1112}}{V^3}. \quad (10)$$

Здесь x_2 — наблюдаемая молярная доля вещества в газовой фазе; x_2^0 — молярная доля, соответствующая нормальному давлению насыщенного пара вещества в отсутствие газа; V_2^s — молярный объем твердого тела; V — молярный объем газового раствора; B_{12} , C_{112} , D_{1112} — вириальные коэффициенты, учитывающие взаимодействие между молекулой растворенного вещества и одной—двумя и тремя молекулами газа.

Это уравнение давало лучшее схождение с экспериментом, чем уравнение растворимости только со вторым вириальным коэффициентом (7). Использование большего числа вириальных коэффициентов в уравнение растворимости приводит к увеличению его точности.

В 1953 г. А. Эвальд, Ю. Джепсон, С. Раулинсон (Ewald A. H.,

Jerpson W. B. и Rowlinson J. S.) предложили уравнение третьей степени с четырьмя вириальными коэффициентами

$$\ln \frac{x_2}{x_2^0} = \frac{V_2^s - 2B_{12}}{V} + \frac{V_2^s B_{11} - \frac{3}{2} C_{112}}{V_2} + \frac{V_2^s C_{112} + \frac{4}{3} D_{1112}}{V^3} \quad (11)$$

Члены правой части уравнения распадаются на две группы: первая группа — члены, содержащие множитель V_2^s , представляющий собой эффект Пойнтинга. Они все, кроме первого, исчезают, если добавляемый газ является идеальным. Вторая группа — это члены с вириальными коэффициентами B_{12} , C_{112} , D_{1112} , последовательно представляющими собой взаимодействие в газовой фазе одной молекулы твердого вещества с одной, двумя и тремя молекулами газа. Коэффициент B_{12} часто большой и отрицательный и он дает большую часть увеличения концентрации вещества 2 в газе 1. Более высокие вириальные коэффициенты обычно положительны. Проверив уравнение (11) на ряде систем, авторы пришли к выводу, что линейное увеличение x_2/x_2^0 с ростом плотности газа в интервале небольших плотностей обусловлено главным образом членом B_{12} . При более высоких давлениях растворимость, как правило, возрастает более медленно, чем плотность газа. Если в этом уравнении использовать только вириальный коэффициент C_{112} , то уравнение дает удовлетворительные результаты лишь при низких и умеренных плотностях газа (до 10 молей в 1 л) и при температурах, не слишком близких к критической температуре системы.

В 1966 г. Г. Леман и Е. Ружицкий [Lehman G., Ruschitzky E., 1966] предложили новое уравнение для расчета растворимости жидкости в газе, исходя из равенства при равновесии летучестей компонента в конденсированной фазе f'_{0i} и в газовой фазе f_i . При равновесии

$$f'_{0i} = f_i \quad (12)$$

Молярные доли вещества i в газовой и конденсированной фазах они ввели с помощью коэффициентов активности и летучести

$$\gamma_i x_i f'_{0i} = \gamma_i x_i f_i \quad (13)$$

где γ_i — коэффициент активности; x_i — молярная доля компонента i в конденсированной фазе; f'_{0i} — летучесть чистого компонента i при определенных t и p системы; x_i — молярная доля жидкого или твердого вещества в газовой фазе в присутствии постороннего газа; γ_i — коэффициент летучести компонента i в газовой смеси, который подсчитывается по уравнению

$$\ln \gamma_i = 2 \sum_{j=1} x_j \frac{B_{ij}}{V} + \frac{3}{2} \sum_{j=1} \sum_{k=1} x_j x_k \frac{C_{ijk}}{V^2} -$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{4}{3} \sum_{j=1} \sum_{k=1} \sum_{l=1} x_j x_k x_l \frac{D_{ijkl}}{V^3} + \frac{5}{4} \sum_{j=1} \sum_{k=1} \sum_{l=1} \sum_{m=1} \times \\
& \times x_j x_k x_l x_m \frac{E_{ijklm}}{V^4} + \dots - \ln z, \tag{14}
\end{aligned}$$

где $z = pV/RT$, p и T — давление и температура системы; V — молярный объем газовой фазы; B , C , D и E со своими индексами представляют собой второй, третий, четвертый и пятый вириальные коэффициенты.

Летучесть чистого компонента i при температуре и давлении системы f'_{0i} вычисляется из выражения

$$\ln f'_{0i} = \ln f'_{0i}(p_{\pi}) + \frac{V'_i(p - p_{\pi})}{RT}. \tag{15}$$

Здесь V'_i — молярный объем компонента i в конденсированной фазе; p_{π} — давление насыщенного пара вещества при t системы, p — общее давление в системе; $f'_{0i}(p_{\pi})$ — летучесть компонента i при давлении насыщенного пара p_{π} . При малых давлениях пара летучесть $f'_{0i}(p_{\pi})$ равна давлению. Когда p_{π} принимает значение нескольких единиц давления, тогда $f'_{0i}(p_{\pi})$ определяется по обобщенным диаграммам в зависимости от приведенных температуры ($T_r = T/T_c$) и давления ($P_r = p_{\pi}/p_c$). При подстановке выражений (14) и (15) в (13) получают уравнение для вычисления растворимости вещества i в сжатой газовой смеси

$$\begin{aligned}
\ln x_i &= \ln f'_{0i}(p_{\pi}) + \frac{V_i(p - p_{\pi})}{R_i T} - 2 \sum_{j=1} x_j \frac{B_{ij}}{V} - \frac{3}{2} \times \\
& \times \sum_{j=1} \sum_{k=1} x_j x_k \frac{C_{ijk}}{V^2} - \frac{4}{3} \sum_{j=1} \sum_{k=1} \sum_{l=1} x_j x_k x_l \times \\
& \times \frac{D_{ijkl}}{V^3} - \dots + \ln \frac{pV}{RT} - \ln p + \ln (\gamma'_i x'_i). \tag{16}
\end{aligned}$$

Г. Леман и Е. Ружицкий использовали уравнение (16) для расчета растворимости нафталина в этилене при 25 °С в интервале давлений 50—250 кгс/см² и получили результаты, близкие к экспериментальным данным Г. Дипен и Ф. Шеффера [Diepen G. A., Scheffer F. E., 1948 г.] Для системы бензол — азот уравнение (16) дало худшие результаты, так как в нем не учитывалась растворимость азота в бензоле. Авторы проверили уравнение (16) еще на ряде систем и пришли к выводу, что во всех случаях использование четвертого и пятого вириальных коэффициентов позволяло значительно приблизить расчетные данные к экспериментальным величинам, особенно при высоких давлениях. Однако отсутствие надежных методов рас-

чета высших вириальных коэффициентов ограничивает широкое использование уравнений (11) и (16).

Рассмотренные выше расчетные уравнения были выведены для систем газ—твердое тело или газ—жидкость с газом, очень слабо растворимым в жидкости. При этом принималось, что в газовой фазе растворитель и растворенное вещество находятся в молекулярной форме. Однако имеется очень важный класс газовых растворов, в которых и растворитель, и растворенное вещество в той или иной степени ионизированы. К ним относятся, например, растворы солей, окислов и гидратов окислов металлов в плотном надкритическом водяном паре, играющем очень важную роль в ряде геологических и технических процессов.

Расчет растворимости указанных веществ в надкритическом водяном паре по уравнениям (11) и (16) приводит к большим ошибкам. Это объясняется существованием сильных взаимодействий между ионами и молекулами растворяющегося вещества и водяного пара.

В настоящее время отсутствуют общепринятые представления о строении надкритического водяного пара. Различные гипотезы о механизме растворения различных неорганических веществ в надкритическом паре рассматриваются в главе V

Кратко остановимся на вопросе расчета состава газовой и жидкой фаз смесей углеводородов с надкритическими газовыми компонентами, такими как метан и его гомологи, при высоких давлениях. Такие смеси в виде газоконденсатных и газонефтяных залегают на разных глубинах осадочной толщи земли. Из-за отсутствия теоретических методов расчета фазового равновесия таких смесей при высоких давлениях определение состава их равновесных фаз ведут по константам фазового равновесия углеводородов (K_i). Величина K_i углеводорода i представляет собой отношение его мольных долей в равновесных газовой и жидкой фазах системы. Величина K_i зависит не только от температуры и давления системы и от природы углеводорода i , но и от природы и концентрации всех других компонентов системы. Константы фазового равновесия углеводородов определяются по атласу констант, периодически публикуемому Американской ассоциацией для снабжения и переработки природного газа. Методы расчета состава фаз в углеводородных системах с помощью констант фазового равновесия подробно описаны в ряде работ [Eilert С. К., 1957 г.; Степанова Г. С., 1974 и Намиот А. Ю., 1976 и др.].

Недостаточная точность расчетов фазового равновесия в углеводородных системах при высоких давлениях по K -диаграммам объясняется тем, что они были построены в основном по экспериментальным данным простых смесей нормальных парафиновых углеводородов. В состав же природных газокон-

денсатных и газонефтяных систем входят углеводороды различных групп.

В последнее десятилетие систематически появляются работы, в которых на основе полутеоретических и экспериментальных соотношений предлагаются методы расчета констант фазового равновесия УВ при высоких давлениях или отдельных параметров, необходимых для расчета этих констант [Praisnitz I. M., 1959 г., 1961 г., 1968 г., 1969 г., Chuen P. L., Prausnitz J. M., 1967 г.; Micolay P. G., Lachman D., 1971 г.; Soave G., 1972 г.; Peng D. J., Robinson D. B., Bishnoi P. R., 1976 и др.]. Подробное описание предложенных методов расчета дано в обзорах Г. Р. Гуревича и А. И. Ширковского [Гуревич Г. Р., Ширковский А. И. 1975 г., 1978]. Надо отметить, однако, что предложенные методы расчета дают результаты, близкие к экспериментальным только для малокомпонентных и простых по химическому составу смесей УВ.

Глава II

ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЖАТЫХ ГАЗОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Растворяющая способность тех или иных надкритических газовых растворителей в сильной степени зависит от их плотности, температуры и давления. Большое значение имеет также их вязкость, так как она характеризует транспортные возможности сжатых газов. Поэтому физические и термодинамические свойства надкритических флюидов заслуживают особого внимания. Но в связи с небольшим объемом книги здесь дается характеристика свойств лишь некоторых газов, принимающих наибольшее участие в природных, а также в технических процессах. К таким газам относятся углеводородные газы, углекислый газ и надкритический водяной пар. Кроме того, для примера приведены данные, характеризующие изменение плотности и вязкости некоторых газов при растворении в них веществ.

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Критические свойства ряда газов, а также плотность надкритического метана были даны ранее (глава I, табл. 1). Плотность надкритического этана приведена в табл. 3, плотность пропана при различных давлениях и температурах — на рис. 3

Таблица 3

Плотность этана, $г/см^3$
(t_c этана = $32,4^\circ C$,
 $\rho_c = 0,203 г/см^3$)

Давление, кгс/см ²	Температура, °C		
	50	100	200
1	0,0011	—	—
100	0,315	0,144	0,091
250	0,363	0,314	0,225
500	0,436	0,322	0,278
1000	0,411	0,400	0,344

Таблица 4

Плотность пропана, $г/см^3$
(t_c пропана = $96,8^\circ C$,
 $\rho_c = 0,220 г/см^3$)

Давление, кгс/см ²	Температура, °C				
	104	121	138	154	171
100	0,388	0,337	0,287	0,246	0,217
200	0,438	0,417	0,395	0,372	0,348
400	0,487	0,472	0,457	0,442	0,428
600	0,516	0,504	0,491	0,480	0,468

и в табл. 4. Наиболее резкое изменение плотности пропана (см. рис. 3) с давлением наблюдается при критической температуре (370 К). При повышении температуры немного выше критической плотности сжатого газа в области умеренных давлений значительно понижается. При более высоких давлениях уменьшение плотности пропана с увеличением температуры невелико.

При растворении жидкого углеводорода в газе плотность и вязкость газа возрастают (табл. 5).

Интересно сопоставить абсолютные значения плотности чистого метана и раствора в нем 0,2 молярных долей *n*-гексана при одинаковых *p* и *t*. Так при давлении 300 кгс/см² и температурах 50, 100 и 125°C плотность чистого метана равна соответственно 0,186; 0,149 и 0,139 г/см³, а раствора в нем гексана — 0,380, 0,327

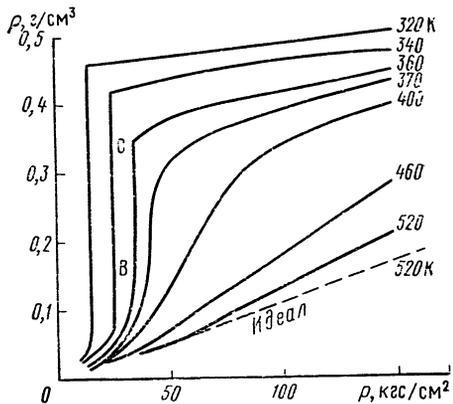


Рис. 3. Плотность пропана в функции давления и температуры [Peter S., Brunner G., 1978]

Точки: В — росы; С — кипения

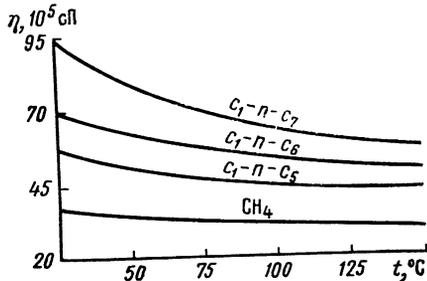


Рис. 4. Изобары вязкости раствора *n*-пентана, *n*-гексана и *n*-гептана в метане (при концентрации углеводородов в растворе в 0,2 молярные доли; давление 600 кгс/см²) [Сушилиин А. В., Сафронова Т. П., Жузе Т. П., 1972]

Таблица 5

Плотность (ρ , г/см³) и вязкость (η), 10⁴ сП систем C₁ — *n*-C₆ и C₁ — C₆H₆ при *t*=50°C [Сушилиин А. В., Сафронова Т. П., Жузе Т. П., 1972]

Давление, кгс/см ²	Метан — <i>n</i> -гексан						Метан — бензол	
	N=0,05		N=0,10		N=0,20		N=1	
	ρ	η	ρ	η	ρ	η	ρ	η
300	0,273	306	0,323	363	0,401	459	0,428	595
400	0,318	358	0,361	424	0,427	537	0,479	698
600	0,373	458	0,411	544	0,461	696	0,547	860
800	0,407	557	0,441	665	0,486	856	0,590	1035

Таблица 6

Вязкость метана и растворов углеводородов в метане (η), 10^4 сП
 [Сушилини А. В., Сафронова Т. П., Жузе Т. П., 1972]

Давление, кгс/см ²	Метан	Метан-н- гексан	Метан — цик- логексан	Метан — бензол	Метан — Чел- басский кон- денсат	Метан — Усть- Лабинский конденсат
300	206	252	552	377	333	385
400	233	308	662	426	380	435
500	260	361	773	474	428	483
600	284	408	882	522	475	532
700	307	454	991	570	522	581
800	331	496	1102	618	570	630
900	—	541	1211	666	617	678
1000	—	584	1322	715	665	727

и $0,308$ г/см³. Зависимость вязкости от давления для обеих систем носит прямолинейный характер, при этом угол наклона прямых к оси давлений уменьшается с ростом температуры. Наблюдается тенденция к большему влиянию давления на вязкость при более высоких долях второго компонента (при постоянной температуре). Влияние давления и концентрации второго компонента в растворе на вязкость падает с повышением температуры.

На рис. 4 приведены изобары вязкости растворов парафиновых УВ с разным числом углеродных атомов в молекуле в метане. Вязкость растворов в метане изменяется также с природой растворяемого углеводорода. Если сравнивать углеводороды с одинаковым числом атомов углерода в молекуле, то самую высокую вязкость имеет смесь метана с нафтеновым углеводородом, несколько меньшую — с ароматическим и наиболее низкую с парафиновым углеводородом. Это видно из табл. 6, где в двух последних графах показаны растворы в метане широких фракций (НК—180°С) конденсатов, отобранных из двух газоконденсатных месторождений. Эти фракции содержат широкую гамму углеводородов разных групп.

УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ

Углекислый газ растворяет углеводороды лучше, чем метан, и хорошо растворяет воду. В последнее десятилетие CO_2 используется в качестве растворителя в пищевой и нефтедобывающей промышленности.

Данные о плотности надкритического углекислого газа в широком интервале температур и давлений приведены в табл. 7, а на рис. 5 показано изменение плотности и диэлектрической постоянной CO_2 с изменением давления при 50°С.

Значение вязкости надкритического газа при различных

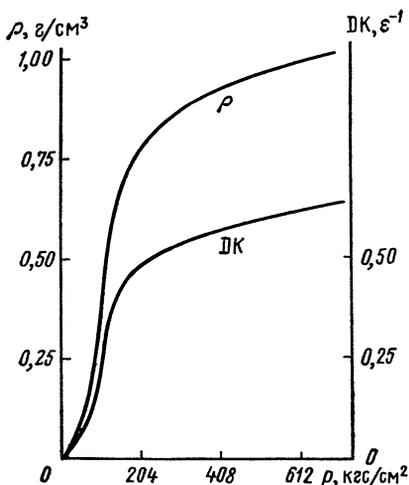


Рис. 5. Плотность (ρ) и диэлектрическая постоянная (ДК) CO_2 в функции давления при 50°C [Hubert P., Vitzthum O. G., 1978]

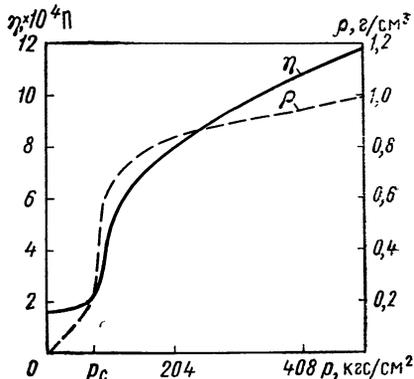


Рис. 6. Зависимость вязкости (η) и плотности (ρ) CO_2 от давления (p) при 40°C [Schneider G. M., 1978]
 p_c — критическое давление

Таблица 7

Плотность (ρ) надкритического углекислого газа, г/см^3

Давление, кгс/см^2	Температура, $^\circ\text{C}$				
	37,8	105,0	166,0	204,5	238,0
50	0,389	0,07922	0,0649	0,05787	0,05352
100	0,663	0,1818	0,1364	0,1213	0,1098
200	0,862	0,4688	0,3034	0,2551	0,2300
300	0,958	0,6617	0,4579	0,3894	0,7626
400	0,985	0,7665	0,5746	0,4990	0,9685
500	1,032	—	0,6636	0,5786	1,2850
700	1,207	—	—	—	1,4001

температурах и давления даны в табл. 8, а зависимость вязкости и плотности CO_2 от давления демонстрирует рис. 6.

НАДКРИТИЧЕСКИЙ ВОДЯНОЙ ПАР

Изучение свойств надкритического водяного пара обычно проводят путем сопоставления их с соответствующими свойствами воды. В отличие от ранее рассмотренных в этой главе растворов вода является полярным веществом и характеризуется ажурной молекулярной структурой. Молекулы воды в каркасе связаны водородными связями, в среднем с четырьмя ближайшими к ней соседями. При повышении температуры до комнат-

Вязкость (η) углекислого газа 10^{21} сП [Голубев И. Ф., Петров В. А., 1953 г.]

Давление, кгс/см ²	Температура, °С				
	40	100	150	200	250
50	18,05	19,50	21,40	23,40	25,40
100	48,75	22,40	22,90	24,80	26,65
200	80,00	38,00	29,80	29,00	29,80
400	108,00	67,80	49,80	42,60	38,90
600	128,20	88,00	67,60	56,40	50,20
800	146,00	104,00	82,50	69,00	61,00

ной структура воды перестраивается в более плотную структуру, подобную структуре кварца. При более высоких температурах происходит разрыв водородных связей и образование более плотного расположения молекул. Однако структура надкритического пара, как и воды, изучена недостаточно и пока нет общепринятой структуры, особенно при высоких температурах и давлениях.

Для насыщенного водяного пара при температурах до 100°С согласно [Chao J., Wilhoit V. C., Zwolinsky V., 1974] принимают существование мономеров, H₂O, димеров (H₂O)₂ и тримеров (H₂O)₃. С увеличением температуры пара содержание в нем более высоких ассоциатов уменьшается, а с ростом давления возрастает.

Плотность водяного пара при высоких температурах и давлениях. Данные о плотности водяного пара при высоких температурах и давлениях (табл. 9), представляют большой интерес, так как растворяющая способность пара, как и других надкритических флюидов, в значительной мере определяется его плотностью. При температуре 400—500°С и давлениях 600 кгс/см² и выше плотность надкритического пара приближается к плотности жидких углеводородов. Для того, чтобы пар имел плотность 1 г/см³ (плотность воды при 4°С) при 1000°С, необходимо давление поднять до 10 тыс. кгс/см².

Кривые зависимости коэффициента сжимаемости водяного пара (z) для различных температур в функции его плотности (рис. 7) показывают, что с увеличением плотности пар делается менее сжимаемым.

Зависимость коэффициента сжимаемости водяного пара и двух неполярных газов (СО₂ и Аг) при приведенной температуре ($\tau = \frac{T}{T_c} = 1,5$) от приведенной плотности (ρ/ρ_c) указывает на то, что поведение пара значительно отличается от поведения неполярных газов (рис. 8). Если бы теорема соответственных состояний была верна, то коэффициенты сжимаемости

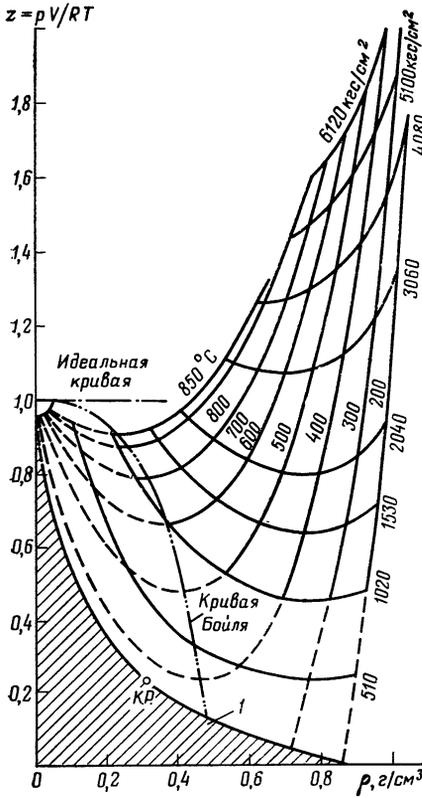


Рис. 7. Коэффициент сжимаемости водяного пара ($z = pV/RT$) в функции его плотности и температуры [Maier S., Franck E. U., 1966]

КР — критическая точка; штриховкой показана двухфазовая область

Рис. 8. Коэффициенты сжимаемости H_2O , CO_2 , Ar и HCl при приведенной температуре ($t/t_c = 1,5$) в функции приведенной плотности [Maier S., Franck E. U., 1966]

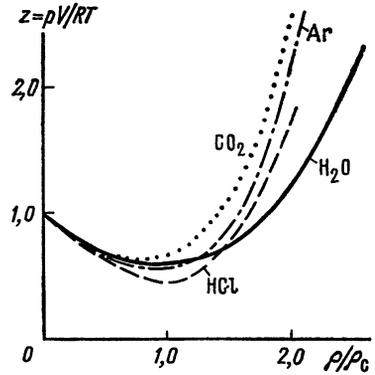


Таблица 9

Плотность надкритического водяного пара при различных температурах и давлениях, $г/см^3$ [Maier S., Franck E. U., 1966; «Справочник...» 1971]

Давление, $кг/см^2$	Температура, $^{\circ}C$				
	400	500	600	800	1000
200	0,0968	0,661	0,539	0,0411	0,0339
400	—	0,1723	0,1206	0,0850	0,0684
600	—	0,3294	0,2019	0,1312	0,1030
800	0,6540	0,4496	0,2891	0,1787	0,1373
1020	0,691	0,5285	0,3745	0,231	0,1706
2040	0,798	0,6969	0,6002	0,4259	0,3229
4080	0,903	0,832	0,764	0,637	—
5100	0,9390	0,8760	0,939	0,704	0,6188

газов и водяного пара при одинаковых приведенных параметрах должны были бы совпадать.

О подвижности водяного пара при различных термодинамических параметрах можно судить по вязкости водяного пара

Таблица 10

Сглаженные данные по вязкости водяного пара при различных температурах и давлениях, 10^4 П [Dudziak K. H., Franck E. U., 1968]

Давление, кгс/см ²	Температура, °C								
	400	450	500	550	600	700	800	900	1000
100	2,54	2,72	2,92	3,15	—	—	—	—	—
200	2,83	2,91	3,08	3,29	3,48	3,84	4,20	4,54	4,86
500	6,87	5,13	4,20	4,02	4,00	4,21	4,49	4,79	5,09
800	8,15	6,95	5,90	5,10	4,89	4,75	4,88	5,10	5,35
1000	8,75	7,60	6,65	5,85	3,55	5,18	5,19	5,32	5,53
1500	9,80	8,70	7,85	7,20	—	—	—	—	—
2000	10,5	9,50	8,60	8,05	—	—	—	—	—
2500	11,1	10,0	9,20	8,65	—	—	—	—	—
3000	11,6	10,5	9,65	9,15	—	—	—	—	—
3500	12,1	10,9	10,0	9,50	—	—	—	—	—

Таблица 11

Сглаженные данные по вязкости водяного пара в функции плотности и температуры, 10^4 П [Dudziak K. H., Franck E. U., 1968]

Температура, °C	Плотность, г/см ³					
	0,0*	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
400	2,43	3,41	4,99	7,27	10,4	14,5
450	2,64	3,61	5,19	7,44	10,4	14,0
500	2,84	3,82	5,39	7,62	10,5	13,6
560	3,08	4,05	5,62	7,81	10,5	13,2

* Пары при атмосферном давлении.

при различных температурах, давлениях и плотностях (табл. 10, 11).

Диэлектрическая постоянная водяного пара. Известно, что при невысоких температурах вода является очень слабым электролитом (произведение ионов $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ моль/л), но обладает высокой ионизирующей способностью. По правилу Нериста, широко подтверждающемуся на практике, ионизирующая способность растворителя пропорциональна его диэлектрической постоянной. У воды же диэлектрическая постоянная очень велика (81 при 20°C). Сила, действующая между ионами, образующими молекулу электролита, становится тем меньше, чем больше диэлектрическая постоянная среды, в которой они находятся. Поэтому в воде электролиты легко распадаются на

Таблица 12

Диэлектрическая постоянная воды и пара
[Heger U. K., Franck E. U., 1968]

Давление, кгс/см ²	Плотность, г/см ³							
	100	200	250	300	350	400	450	500
250	56,1	35,3	28,0	21,4	14,7	2,7	2,0	1,6
500	56,8	36,3	29,4	23,0	17,6	12,5	6,3	3,6
1000	58,3	38,0	31,2	25,2	20,5	16,4	12,4	9,1
2000	60,8	40,8	34,1	28,3	23,7	20,1	16,8	13,9
3000	62,0	42,8	—	30,5	25,8	22,1	18,8	16,1
4000	64,7	44,5	—	32,0	27,3	23,5	20,2	17,5
5000	66,3	45,8	—	33,2	28,4	24,5	21,3	18,6

Таблица 13

Зависимость диэлектрической постоянной водяного пара
от температуры и его плотности [Franck E. U., 1961 г.]

Температура, °C	Плотность, г/см ³				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
400	3,1	6,9	12,5	20,4	31
500	2,8	6,1	10,9	17,6	27
600	2,6	5,3	9,7	15,5	23
800	2,2	4,6	7,9	13,0	18

ионы. С повышением температуры диэлектрическая постоянная воды уменьшается.

В табл. 12 приведены данные по диэлектрической постоянной воды и надкритического пара в широком интервале температур и давлений.

Диэлектрическая постоянная (ϵ) надкритического водяного пара также падает с повышением температуры (табл. 13) при постоянном давлении, как и у воды, но несколько увеличивается с ростом давления. При 400°C и давлении 500 кгс/см² диэлектрическая постоянная пара равна 12,5, а при 500°C и 250 кгс/см² она равна 1.

Диэлектрическая постоянная плотно пара, равная 5÷20, еще достаточно велика, чтобы вызвать диссоциацию растворенных в нем веществ. Такой пар может полностью смешиваться с неполярными летучими соединениями. Диэлектрическая постоянная пара плотностью 0,2 г/см³ при 800°C равна 2,2. Она близка к диэлектрической постоянной бензола — 2,3. Ниже приводятся значения диэлектрической постоянной некоторых органических соединений:

Бензол	2,3	Бензальдегид	18
Диоксан	3,0	Этанол	24,3
Уксусная кислота	6,2	Метанол	32,6
Пиридин	12,3	Нитрометан	29,4

Представленные на рис. 9 изодиэлектрические кривые для воды в жидком и надкритическом состоянии показывают, что, изменяя температуру и давление, можно получить как бы целый ряд растворителей с различной величиной ϵ , но с одинаковой химической природой. Изменение диэлектрической постоянной водяного пара с изменением температуры и давления вызывает изменение его ионизирующей способности по отношению к растворенным в нем электролитам.

Диссоциация жидкой воды и надкритического пара на ионы.
 Диссоциация воды или пара на ионы характеризуется или константой диссоциации K

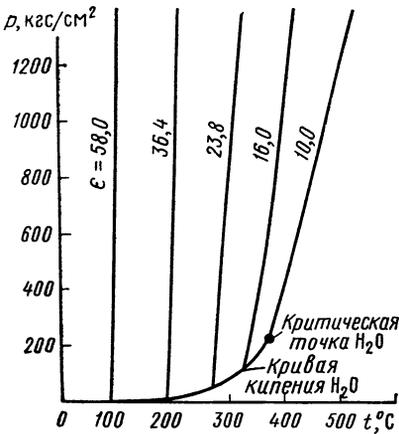
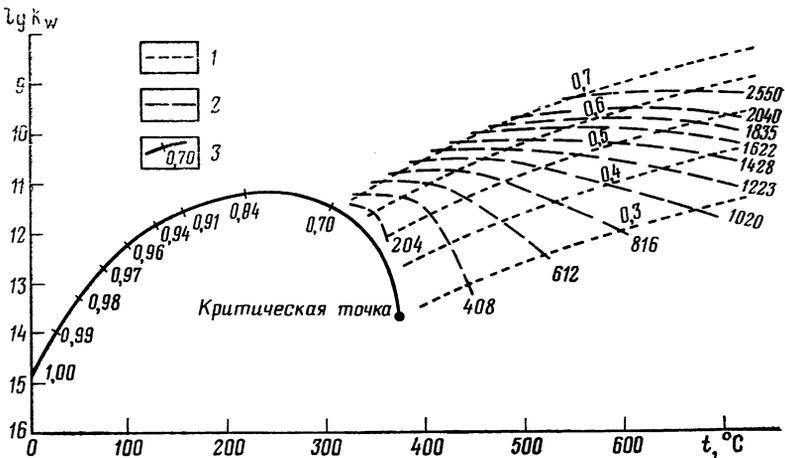


Рис. 9. Изодиэлектрические кривые воды и пара при различных давлениях и температурах [Hegelson H. G., 1969]

Рис. 10. Зависимость $\lg K_w$ (величины произведения ионов) пара от t , p и ρ [Burnes H., Kallerud G., 1961 г.]

1 — кривые постоянной плотности; 2 — изобары, кгс/см²; 3 — огибающая кривая жидкость + пар со значениями плотности H₂O



$$K = \frac{[a_{H^+}][a_{OH^-}]}{[a_{H_2O}]},$$

или произведением ионов K_w

$$K_w = [a_{H^+}][a_{OH^-}],$$

где a — активности ионов воды*.

В табл. 14 приведены значения K_w для воды при различных температурах, а на рис. 10 показана зависимость величины произведения ионов водяного пара при различных температурах, давлениях и плотностях.

Таблица 14

Произведение ионов у воды
[Barnes H. L., Ellis A. J., 1967]

Жидкая вода				
в равновесии с паром		под давлением		
t, °C	lg K _w	ρ, г/см ³	lg K _w	
			5 °C	45 °C
0	-14,95	1	-14,73	-13,40
50	-13,016	200	-14,64	-13,33
100	-12,42	400	-14,55	-13,27
156	-11,90	600	-14,46	-13,21
306	-11,46	800	-14,37	-13,15
		1020	-14,28	-13,09

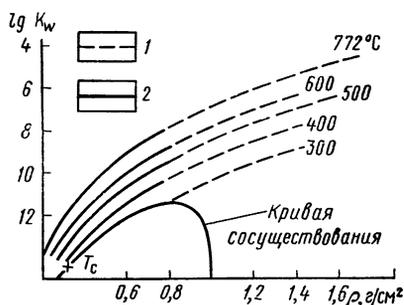


Рис. 11. Произведение ионов ($\lg K_w$) водяного пара при высоких плотностях [Franck E. U., 1961 г.]
 T_c — критическая температура
Кривые, построенные по данным: 1 — расчетным; 2 — экспериментальным

С ростом температуры диссоциация воды на ионы существенно увеличивается, влияние же давления на K_w выражено слабо (см. табл. 14).

При повышении температуры и плотности пара произведение его ионов сильно возрастает и достигает значения около 10^{-10} $\left(\frac{\text{моль}^2}{\text{л}}\right)$. Это обстоятельство благоприятствует протеканию в паре реакций гидролиза.

На рис. 11 представлено изменение K_w пара с температурой в интервале более высоких плотностей. При 1000°C и плотностях пара между 1,5 и 1,7 г/см³ произведение ионов составляет от 10^{-2} до 10^{-1} $\left(\frac{\text{моль}^2}{\text{л}}\right)$. Такое увеличение K_w более чем на 12 порядков выше, чем значения K_w для воды в стандартных условиях. Пар этих параметров может рассматриваться как ионный флюид.

* Для приближенного рассмотрения активность можно заменить концентрацией.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СЖАТЫХ ГАЗАХ

В литературе опубликовано большое число различных методов определения растворимости твердых и жидких веществ в надкритических газах при высоких давлениях. Объем книги не позволяет привести их детальное описание, поэтому здесь дается краткая характеристика лишь основных методов. Классификация методов определения растворимости, которую мы используем в книге, сами методы и аппаратура очень обстоятельно описаны и проанализированы в монографии [Циклис Д. С., 1976].

Методы определения растворимости в сжатых газах твердых веществ, представляющих интерес для геологов, подробно рассмотрены также в работе [Gillingham, 1948 г.]. Методы исследования фазового равновесия в углеводородных системах изложены в книге [Гороян В. И., 1947 г.]. Выбор метода в значительной мере определяется имеющимся количеством исследуемого вещества и газа, интервалом температур и давлений исследования и желаемой точностью получаемых результатов.

Методы определения растворимости веществ в сжатых газах делятся на аналитические и синтетические. Аналитический метод исследования заключается в определении состава сосуществующих фаз путем анализа проб, отбираемых из каждой фазы.

Синтетический метод состоит в том, что в замкнутый объем помещают взвешенное количество исследуемых жидкости и газа и путем изменения температуры и давления системы находят их значения, при которых двухфазная система переходит в однофазную. Метод этот не нуждается в отборе проб на анализ, так как состав системы известен по загрузке исходных веществ. Наступление однофазного состояния обычно наблюдают визуально. Для этого исследуемую систему помещают в запаянную ампулу, изготовляемую из молибденового стекла, а ампулу — в воздушный термостат, где осуществляется ее постепенный нагрев. Применение метода ограничено температурой и давлением, которые может выдержать стекло. Аналитические методы исследования делятся на динамические, статические и циркуляционные.

СТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Статический метод заключается в том, что в обогреваемый сосуд высокого давления, обычно называемый сосудом равновесия, загружают исследуемую систему: газ и жидкость или газ и твердое тело, устанавливают равновесие между фазами путем их перемешивания или длительного контакта, после чего производят отбор проб фаз на анализ.

Сложность метода заключается в необходимости иметь аппаратуру высокого давления с перемешиванием. Метод этот при хорошем перемешивании исследуемой системы дает надежные результаты и требует небольших объемов газа. Необходимо только строго сохранять постоянство давления и температуры опыта при отборе проб на анализ. Этого добиваются или перемещением в сосуде равновесия подвижного поршня с уплотняющими манжетами, или путем введения в сосуд ртути.

Статические методы отличаются способами перемешивания системы и способами отбора проб на анализ. Перемешивание системы производят электромагнитной мешалкой, помещаемой внутри сосуда равновесия, вращением самого сосуда или циркуляционным насосом, забирающим газовую фазу и проталкивающим ее через жидкую. Изучая растворимость жидкостей в газах, удобнее всего использовать для перемешивания электромагнитную мешалку.

Отбор равновесной газовой фазы на анализ производят двумя способами. Чаще всего некоторое количество газовой фазы выпускают из сосуда с помощью обогреваемого дроссельного вентиля в охлаждаемые ловушки, соединенные с газовыми бюретками для измерения объема выпущенного газа. При отборе пробы газовой фазы на анализ всегда необходимо добиваться полноты конденсации из нее растворенного вещества. С этой целью газовую фазу из сосуда выпускают очень медленно. По при весу ловушек и замеренному объему газа вычисляют количество вещества в единице объема газа при нормальных условиях (0°C , 760 мм рт. ст.) или в условиях опыта.

Второй способ отбора пробы газовой фазы заключается в подключении к сосуду равновесия в самого начала опыта пробоотборника высокого давления, соединяющегося в процессе опыта с пространством, занятым газовой фазой. После установления фазового равновесия в системе пробоотборник отключается от сосуда, и проба из него выпускается и анализируется.

Приведем один вариант статического метода, часто используемого для определения растворимости в надкритическом водянном паре слабо растворимых минеральных веществ, например кварца, при высоких температурах ($500\text{—}1000^{\circ}\text{C}$) и давлениях до 10000 кгс/см^2 .

Небольшую навеску размолотого кварца помещают во взвешенную маленькую золотую перфорированную капсулу и вкла-

дывают ее в золотую капсулу большего размера, содержащую известное количество воды. Эта капсула запаивается и помещается в сосуд высокого давления, куда нагнетается аргон для создания давления. Капсула выдерживается в этом сосуде при температуре и давлении опыта десятки часов. После достижения равновесия нагрев сосуда прекращают и из него выпускают аргон. Большую капсулю после охлаждения вынимают из сосуда, открывают и извлекают из нее маленькую капсулу, которую взвешивают, выдерживают при 110°C и снова взвешивают. Потеря в весе внутренней капсулы принимается за вес кварца, растворившегося в воде большой капсулы. Из этих данных рассчитывают растворимость вещества в надкритическом паре.

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД

При исследовании растворимости жидкости в газе динамическим методом газ, сжатый до давления опыта, пропускают через столб жидкости, находящейся в сосуде равновесия, или через размолотый образец твердого вещества и выпускают из сосуда через вентиль, с помощью которого давление снижается до атмосферного. Дросселированный газ освобождают от растворившегося в нем вещества и вновь вводят в сосуд.

При работе с газовыми смесями состав смеси, выходящей из сосуда, отличается от состава исходной смеси вследствие неодинаковой растворимости компонентов газа в жидкости. Поэтому перед возвращением в сосуд газовой смеси в нее добавляют компоненты, необходимые для восстановления ее исходного состава. Об установлении равновесия судят по результатам анализа жидкой фазы. Особенно широкое применение получили динамические методы при определении растворимости твердых веществ, слабо растворимых в сжатых газах, так как позволяют отобразить на анализ любое количество газа.

При циркуляционном методе определения растворимости сжатый газ, выводимый из сосуда равновесия, не дросселируется, а вновь вводится в сосуд с помощью циркуляционного насоса высокого давления. Тем самым осуществляется непрерывное перемешивание системы. Применяется этот метод при ограниченном количестве газа.

Для изучения растворимости веществ в сжатых газах различными методами существует самая разнообразная аппаратура. Мы не останавливаемся на ее описании и вновь отсылаем к работе [Циклис Д. С., 1976], посвященной описанию различных установок высокого давления, основам их конструирования, а также методам отбора проб фаз и их анализу.

Для определения количества вещества, растворенного в газе, используются различные методы в зависимости от природы вещества и его концентрации в газовой фазе. Для хорошо ра-

створимых в газе веществ обычно применяют понижение температуры и давления в отбираемой пробе. Малые концентрации вещества в паре (ниже 1%) определяют с помощью пламенного спектрофотометра, колориметрическим методом или используют атомно-адсорбционную технику.

Существует также метод адсорбционной спектрографии, который применяется для таких систем, где растворяемое вещество дает полосы абсорбции в выбранной области спектра, а газ является прозрачным. Метод основан на законе Бера, по которому оптическая плотность раствора пропорциональна количеству растворенного в нем вещества. Поскольку закон этот правилен только для слабых концентраций вещества в растворе, то и метод этот используется только для очень слабо растворимых веществ в газе.

Метод радиоактивных индикаторов основан на применении радиоактивных изотопов, которые в небольших количествах вводятся в исследуемое вещество. Концентрация растворенного вещества в газовой фазе измеряется счетчиком частиц. Метод этот, как и предыдущий, позволяет анализировать состав газовой фазы без нарушения равновесия между фазами.

В исследованиях с многокомпонентными смесями для анализа растворившегося в газе вещества удобно применять хроматографический метод. Можно непосредственно соединить хроматограф с сосудом высокого давления или отбирать пробы в пробоотборники и затем вводить их в хроматограф.

РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ
В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗАХ

Растворимостью жидких углеводородов (УВ) в природных углеводородных газах под давлением заинтересовались после открытия в 30-х годах в США углеводородных залежей нового типа, так называемых газоконденсатных. В газе этих залежей растворены жидкие УВ, которые выпадают из газа в виде конденсата при снижении пластового давления.

Для разработки рационального метода эксплуатации залежей такого типа потребовались данные о растворимости жидких УВ различных групп и молекулярной массы в газах в широком диапазоне температур и давлений.

С того времени накоплен обширный экспериментальный материал и выяснены основные закономерности явления растворимости УВ в сжатых газах. В США и Канаде этому вопросу посвящено множество работ [Sage B. H., Lacey W. N., Schafafsma J. S., 1934 г.; Sage B. H., Lacey W. N., 1950, 1960, 1967 гг.; Reamer H. H., Olds R. H., 1942 г.; Miller P., Dodge B., 1940 г.; Boomer E. H., Jonson C. A., Percy H. G., 1938 г.; Kay W. B., 1938, 1941, 1956 гг.; Poston R. S., McKetta J., 1955, 1966; Shipman L. M., Kohn J. P., 1966; Prodanu N. W., Williams B., 1971 и др.].

В СССР проблема изучения растворимости веществ в сжатых газах изложена в работах [Кричевский И. Р., 1948, 1952 гг.; Циклис Д. С., 1969; Саввина Я. Д., 1955 г.; Саввина Я. Д., Великовский А. С., 1956, 1962 гг.; Степанова Г. С., Выборнова Я. И., 1962, 1965 гг.; Старобинец И. С., Брауде А. И., 1971 г. и др.].

В ряде работ последних лет достаточно полно изучены бинарные и тройные углеводородные системы [Жузе Т. П., 1974; Степанова Г. С., 1974]. Поэтому в настоящей книге приводятся только некоторые данные в основном для иллюстрации закономерностей растворимости УВ в углеводородных газах.

В табл. 15 помещены материалы по растворимости *n*-гексана и *n*-декана в метане [Poston R. S., McKetta J., 1966 г.; Reamer H. H., Olds R. H., Lacey W. N., 1942 г.]

Из табл. 15 следует, что при изобарическом повышении температуры в системе растворимость УВ в газе растет, так же как

Растворимость n - C_6 и n - C_{10} в метане

Температура, °C	Давление, кгс/см ²			
	100	150	100	150
	Содержание в метане, молярные доли			
	n - C_6		n - C_{10}	
50	0,028	0,044	0,0010 ¹	0,0029
75	0,044	0,062	0,0022	0,0048
100	0,084	0,108	0,0044	0,0082
125	0,140	0,187	0,0084	0,0130
150	0,230	—	0,0160	0,0230

и при изотермическом повышении давления, причем влияние давления проявляется сильнее, чем влияние температуры. Кроме того, видно, что растворимость в метане n -гексана намного выше, чем n -декана, т.е. с увеличением молекулярной массы УВ растворимость его в газе падает.

Различные изомеры парафиновых УВ растворяются в метане при одинаковых температурах и давлениях неодинаково. Из рис. 12, на котором показаны изотермы растворимости n -пентана, изопентана и неопентана, $C(CH_3)_4$ в метане при 104,4°C видно, что с увеличением разветвленности молекулы УВ растворимость его в метане возрастает. И. С. Старобинец и А. Н. Брауде (1971 г.) при изучении растворимости метилциклопентана и циклогексана в природном газе также установили, что растворимость УВ с пятичленным кольцом была выше, чем с шестичленным кольцом. Снижение давления в системе метилциклопентан+циклогексан+газ на всех ступенях приводило к обогащению газовой фазы метилциклопентаном и обеднению ее циклогексаном.

Пример растворимости в метане ароматических УВ приведен в табл 16, сопоставление данных которой показывает, что ароматический углеводород растворяется в метане при одинаковых температурах и давлениях значительно слабее, чем нормальный пара-

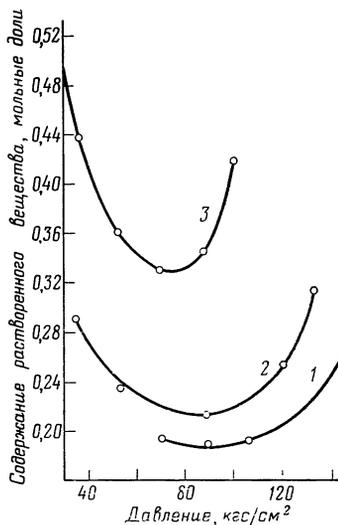


Рис. 12. Изотермы растворимости n -пентана (1), изопентана (2) и неопентана (3) в метане при 104,4°C [Prodany N. W., Williams B. 1971 г.]

Таблица 16

Растворимость бензола и толуола в метане при 65,5°C
[Elbishlawi M.; Spencer L. R., 1951 г.]

Давление, кгс/см ²	Содержание в метане, мольные доли	
	бензола	толуола
70	0,0230	0,0110
100	0,0256	0,0120
150	0,0324	0,0160
200	0,0440	0,0230
250	0,0572	0,0316
290	0,0720	0,0424
300	—	0,0480
250	—	0,0812

Таблица 17

Растворимость бензола в пропане, мольные доли
[Glanville J. W., Sage B. H., Lacey W. N., 1950 г.]

Давление, кгс/см ²	Температура, °C		
	138	171	104
17,0	0,289	0,533	0,903
27,2	0,191	0,359	0,618
40,8	0,136	0,270	0,464
51,0	0,1180	0,251	0,412
52,3	0,1250	—	—
54,4	—	0,255	0,416
57,8	—	0,292	0,445
58,4	—	0,317	—
59,0	—	—	0,513

финовый УВ с тем числом атомов углерода в молекуле.

Отмеченная выше закономерность об уменьшении растворимости в сжатом метане УВ с увеличением их молекулярной массы имеет место и для ароматических УВ.

Значительный интерес представляют данные о растворимости бензола в сжатом пропане, являющемся значительно более сильным растворителем, чем метан и этан (табл. 17). Определение растворимости бензола в пропане проводилось при температурах выше 100°C, так как критическая температура пропана равна 96,8°C. опыты показали, что для получения высокого содержания бензола в сжатом пропане нужны очень небольшие давления, но повышенные температуры.

Растворимость углеводородов в этане и бутане изучена значительно слабее, чем в метане.

Имеющиеся материалы свидетельствуют, однако, что растворяющая способность углеводородных газов по отношению к жидким УВ растет в ряду метан→этан→пропан→бутаны [Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н., 1957; Жузе Т. П., 1966, 1974 гг.].

Остановимся кратко на критических кривых бинарных смесей метана с углеводородами. Их рассмотрение представляет большой интерес, так как критические параметры характеризуют условия перехода системы, в однофазное надкритическое состояние.

Однокомпонентные системы имеют критическую точку в конце кривой давления насыщенного пара вещества. Интенсивные свойства газовой и жидкой фаз при этом становятся идентичными. У двухкомпонентной системы критическая кривая представляет собой линию, расположенную в трехмерном пространстве: давление (p) — температура (t) — состав (x). Эта линия

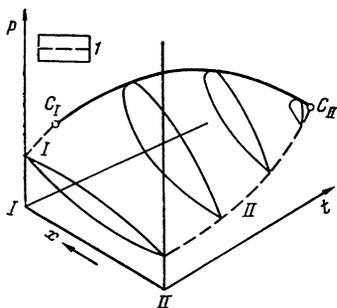


Рис. 13. $p-t-x$ поверхность газожидкостного равновесия простых бинарных смесей [Schneider G. M., 1970 г.]

C_I, C_{II} — критические точки чистых компонентов.
 I — кривые давления насыщенного пара чистых компонентов

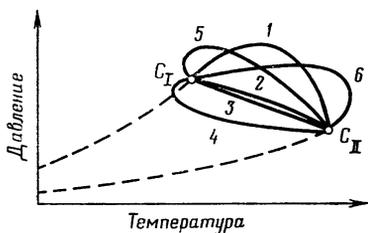


Рис. 14. $p(t)$ проекции критических кривых жидкость—газ бинарных систем [Schneider G. M., 1970 г.]

C_I, C_{II} — критические точки чистых компонентов.
 $1, 2, 3, 4, 5, 6$ — типы критических кривых

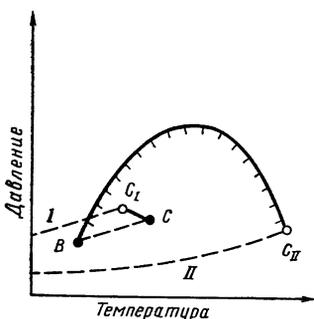
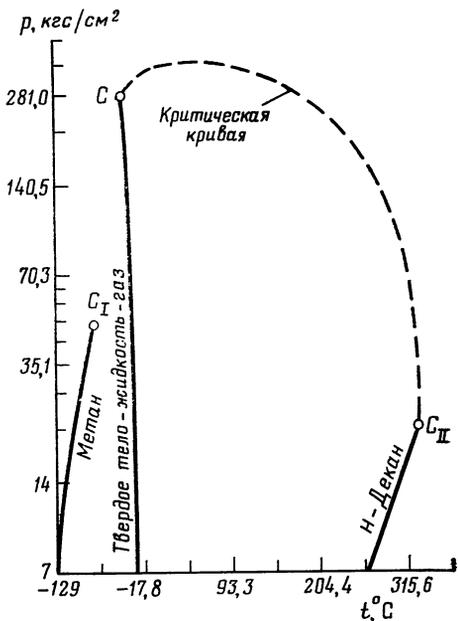


Рис. 15. Критическая кривая некоторых бинарных систем, обнаруживающих несмешиваемость жидкостей [Schneider G. M., 1970 г.]

Рис. 16. Критическая кривая системы метан — *n*-декан [Stal'kir F. I., Kobayashi R. I., 1963 г.]



соединяет критические точки всех бинарных смесей (рис. 13).

У бинарных смесей УВ, близких по молекулярной массе, критические кривые в проекции на плоскость p являются непрерывными линиями, соединяющими критические точки чистых компонентов. Форма их может быть различной, как показано на рис. 14.

Критическую кривую типа 1, с максимумом по давлению, имеют многие бинарные системы, например этан — *n*-гексан, этан — *n*-гептан и др. Критическая кривая типа 3 (в виде прямой линии) наблюдается у систем, компоненты которых очень близки по размеру молекул и полярности, как, например, у систем циклогексан — метилциклогексан, метилциклопентан — *n*-гексан, бензол — толуол и др. Форма критической кривой систем, у которых при более низких температурах наблюдается расслоение на две жидкие фазы, представлена на рис. 15. У этих систем критическая кривая разорвана. Ветвь, выходящая из критической точки C_{II} более высококипящего компонента, идет в сторону более низких температур, проходит через максимум по давлению и оканчивается при температуре несколько ниже критической температуры метана в верхней конечной критической точке B на линии равновесия трех фаз, где находятся в равновесии две жидкие и одна газовая фаза.

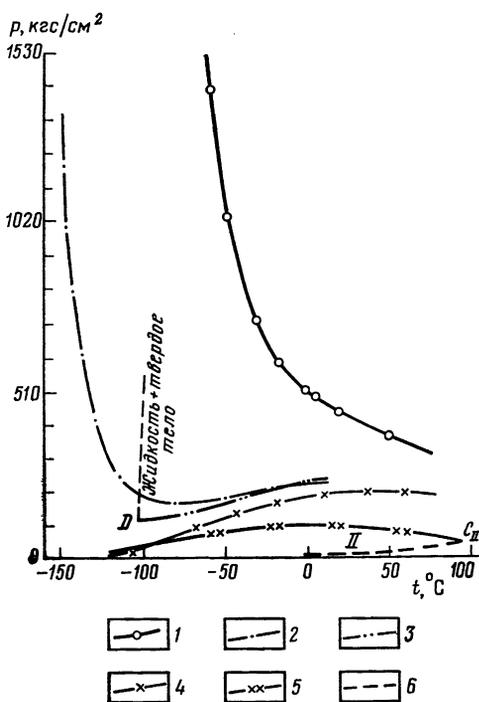


Рис. 17. Фазовое поведение бинарных смесей УВ с метаном

Для систем $C_3H_8 - CH_4$ и метилциклопентан — CH_4 нанесены критические кривые. Для всех других систем даны кривые $p(t)$ для $x = \text{const}$ (в вес. % CH_4) Schneider G. M., 1970 г.]

Критические кривые систем:

1 — метан — толуол; 2 — метан — метилциклопентан; 3 — метан — *n*-гептан; 4 — метан — *n*-гексан; 5 — метан — пропан; 6 — кривая давления насыщенного пара

Критическая кривая типа 3 (в виде прямой линии) наблюдается у систем, компоненты которых очень близки по размеру молекул и полярности, как, например, у систем циклогексан — метилциклогексан, метилциклопентан — *n*-гексан, бензол — толуол и др. Форма критической кривой систем, у которых при более низких температурах наблюдается расслоение на две жидкие фазы, представлена на рис. 15. У этих систем критическая кривая разорвана. Ветвь, выходящая из критической точки C_{II} более высококипящего компонента, идет в сторону более низких температур, проходит через максимум по давлению и оканчивается при температуре несколько ниже критической температуры метана в верхней конечной критической точке B на линии равновесия трех фаз, где находятся в равновесии две жидкие и одна газовая фаза.

Вторая ветвь критической кривой выходит из критической точки метана и оканчивается в нижней конечной критической точке C . Такой тип критической кривой обнаружен у системы метан — *n*-гексан.

На рис. 16 представлена критическая кривая системы метан — *n*-декан. Критическая кривая выходит из критической точки чистого *n*-декана C_{II} , идет в сторону более низких температур и оканчивается в критической точке C , которая является окончанием кривой газ — жидкость — твердое тело. Эта точка лежит намного выше критической точки метана C_I .

Аналогичную по форме критическую кривую имеет система метан — *n*-нонан [Shipman L. M.,

Kohn G. P., 1966]. Критические кривые бинарных смесей метана с компонентами меньшей взаимной растворимости также разорваны, но имеют другие формы (рис. 17).

У систем метан — метилциклопентан и метан — метилциклогексан правая ветвь критической кривой, выходя из критических точек $C_5H_9CH_3$ и $C_6H_{11}CH_3$, проходит через минимум по давлению и поднимается к более высоким давлениям при уменьшении температуры до появления твердой фазы. У правой ветви критической кривой системы метан — толуол нет минимума по давлению. У системы метан — *n*-гептан твердая фаза появляется до достижения минимума по давлению.

Материал по формам критических кривых бинарных смесей метана с различными углеводородами приведен здесь в связи с тем, что часто при расчетах критических параметров таких смесей принимают во внимание только одну форму непрерывной критической кривой, т. е. типа 1 (см. рис. 14), что может вызвать значительные ошибки.

РАСТВОРИМОСТЬ НЕФТЕЙ, ИХ ШИРОКИХ ФРАКЦИЙ, ТЯЖЕЛЫХ ОСТАТКОВ И ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗАХ

Изучение растворимости нефтей в природных газах при высоких давлениях очень важно для решения ряда геологических и промысловых вопросов, как, например, для суждения о вероятном фазовом состоянии газонефтяных систем на различных глубинах в недрах земли, для выяснения возможности и условий миграции нефтей в газовой фазе, для разработки метода увеличения отбора нефти из продуктивных пластов путем закачки в них углеводородных газов высокого давления и др. Система нефть — газ является более трудным объектом для изучения, чем бинарные системы. Она является многокомпонентной и переход ее жидких УВ в газовую фазу зависит не только от их природы, температуры и давления системы, но и от ее общего состава. Повышение пластового давления в таких системах вызывает протекание двух процессов: дополнительного растворения газа в нефти и жидких компонентов в газе.

Имеются довольно многочисленные данные о растворимости нефтей в газах и о фазовом равновесии в газонефтяных системах в широком диапазоне температур и давлений [Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н., Ушакова Г. С., 1954, 1957, 1964 гг., 1969; Ушакова Г. С., Жузе Т. П., Соколова В. П., 1979].

Растворимость нефти в газе зависит от ее состава, от температуры и давления газа и от его природы. Большое влияние на растворимость нефти оказывает ее фракционный и групповой углеводородный состав, а также соотношение в газонефтяной системе газовых и жидких компонентов. Нефти, богатые

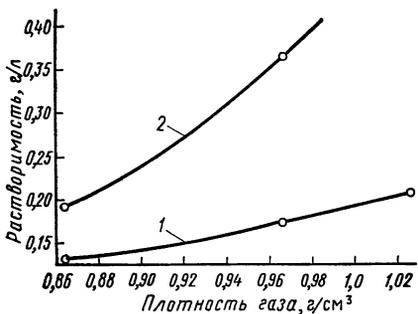


Рис. 18. Кривые зависимости растворимости широкой фракции нефти в газе от его плотности при температуре 55°C и давлениях 300 кгс/см² (1) и 400 кгс/см² (2) [Ушакова Г. С., Жузе Т. П., 1979 г.]

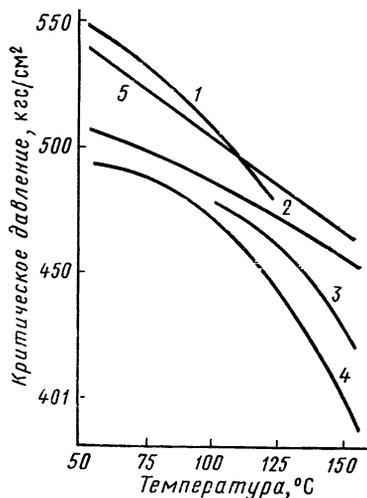


Рис. 19. Кривые критических давлений для ряда температур системы из широких фракций нефтей и природных газов [Ушакова Г. С., Жузе Т. П., 1979 г.]

легкими фракциями, растворяются в газе при одинаковых условиях в большем количестве, чем нефти, бедные ими. Тяжелые смолистые нефти значительно хуже растворяются в газе, чем менее смолистые. Так, например, при растворении высокосмолистой туймазинской девонской нефти плотностью 0,863 г/см³ в метане при 100°C, давлении 600 кгс/см² и весовом соотношении газа к нефти, равном 0,92, в газовую фазу перешла только фракция нефти, выкипающая до 360 °C. Легкие и малосмолистые нефти растворяются в газе в больших количествах. Это можно видеть на примере относительно более легкой и малосмолистой нефти из Хадыженского месторождения, у которой фракция, выкипающая до 300 °C, составляет 48%. При температуре 40°C, весовом отношении газа к нефти около 2,8 и давлениях 300, 500 и 800 кгс/см² нефть растворилась в метане в количествах 29, 66 и 87% соответственно. Плотность растворившейся части нефти при 800 кгс/см² равнялась 0,847 г/см³, которая близка плотности исходной нефти (0,854 г/см³).

С повышением давления в газе растворяются все более высококипящие УВ. Но фракции, растворяющиеся в газе при повышении давления, отличаются между собой не только по возрастающей плотности и молекулярной массе, но и по групповому углеводородному составу. При более низких давлениях растворившиеся фракции обогащены парафиновыми УВ, а с повышением давления в них растет содержание нафтеновых и ароматических УВ. Объясняется это лучшей растворимостью

в газе парафиновых УВ, по сравнению с нафтеновыми и ароматическими (см. главы IV, I). В связи с этим при снижении давления из газовой фазы в первую очередь выделяются более высококипящие фракции, обогащенные ароматическими УВ. Легкие парафиновые УВ наименее склонны к конденсации из газовой фазы.

С ростом температуры растворимость нефтей в газах возрастает. Однако влияние температуры на растворимость значительно слабее влияния давления.

Чистый метан является слабым растворителем нефтей. Если же в газе помимо метана присутствуют его гомологи, то его растворяющая способность по отношению к нефти резко возрастает. Это можно видеть из рис. 18, где даны кривые растворимости широкой нефтяной фракции (НК — 500 °С) нафтеновой природы в смесях углеводородных газов различной плотности.

Экспериментальные данные о растворимости ряда нефтей, а также широких фракций нефтей приведены в табл. 18, а характеристика объектов исследования — в табл. 19. Газовым компонентом в опытах служил природный газ с разным содержанием гомологов метана. Весовое соотношение газа к нефти в опытах было примерно 1:1.

Данные табл. 19 показывают, что в исследованном интервале температур и давлений растворимость жидких углеводородов в относительно «сухих» газах лежит в пределах от 0,6 до 0,8 г/л.

С увеличением температуры и давления разность между плотностью растворившейся части продукта и его нерастворив-

Таблица 18

Характеристика нефтей и широких нефтяных фракций

Объекты исследования	Плотность, г/см ³	Групповой углеводородный состав, %		
		парафиновые УВ	нафтеновые УВ	ароматические УВ
		Во фракции 125—150°С		
Нефть западной части месторождения Кум-Даг	0,846	48,0	42,0	10,0
Нефть восточной части того же месторождения	0,861	32,0	56,0	12,0
		Во фракции 60—250°С		
Широкая фракция из смеси мангышлакских нефтей (НК — 450°С)	0,7863	60,6	30,0	9,4
Широкая фракция балаханской нефти (НК — 450°С)	0,8392	16,3	72,0	11,7

Растворимость нефтей и широких фракций нефтей в природных газах

Объекты исследования	Температура, °С	Давление, кгс/см ²	$q, *$ г/л	$\rho_1^{**},$ г/см ³	$\rho_2^{***},$ г/см ³
Нефть западной части месторождения Кум-Даг (плотность газа 0,8020 г/л)	100	400	0,127	0,789	—
	200	400	0,185	0,800	0,871
	200	600	0,350	0,820	0,883
	200	900	0,628	0,841	0,918
	200	1300	0,690	0,848	—
	200	1400	0,720	0,859	—
Нефть восточной части месторождения Кум-Даг (плотность газа 0,8020 г/л)	100	400	0,094	0,797	—
	100	700	0,271	0,821	—
	200	400	0,172	0,808	0,888
	200	900	0,500	0,850	0,912
	200	1500	0,640	0,866	0,930
Широкая фракция нефти (плотность нефти 0,7863 г/см ³ , плотность газа 0,8642 г/л)	55	200	0,064	0,736	0,789
	55	400	0,300	0,773	0,795
	55	480	0,523	0,781	0,800
	100	200	0,098	0,716	0,7935
	100	400	0,345	0,785	0,8032
	100	480	0,535	0,786	—
	130	200	0,120	0,711	0,7970
	130	400	0,518	0,777	0,8026
	160	200	0,180	0,738	0,8012
	160	300	0,370	0,752	0,8012
	160	400	0,810	0,7925	—
	Широкая фракция нефти (плотность нефти 0,8392 г/см ³ , плотность газа 0,8642 г/л)	100	200	0,087	—
100		400	0,246	0,8161	0,8517
100		450	0,375	0,8230	0,8544

* q — содержание жидких УВ в газовой фазе.
** ρ_1 — плотность жидких УВ в газовой фазе.
*** ρ_2 — плотность жидкой фазы (без газовых компонентов).

шимся остатком возрастает. Состав этих остатков изменяется с глубиной растворения нефти в газе.

В системах нефть — «жирный» газ содержание нефти в газовой фазе может достигать 1,5 кг в 1 м³ газа (здесь и далее объем газа дается при нормальных условиях). Так, при 100 °С растворимость туймазинской девонской нефти в газе плотностью 1,37 г/л при давлениях 300 и 350 кгс/см² равнялась 1,27 кг/м³ и 1,39 кг/м³ соответственно. Плотность остатков составляла 0,994 г/см³ и 1,051 г/см³. Они представляли собой типичные битумы и содержали основную массу асфальто-смолистых соединений исходной нефти [Ковалев Л. В., Жузе Т. П.,

1960 г.]. Более детальный анализ их состава дан в работе [Ковалев Л. В., Жузе Т. П., 1962 г.].

Для характеристики условий полного перехода различных газонефтяных смесей в газовую фазу при разных температурах приведены кривые зависимости давления схождения этих смесей (P_{CV}) от температуры (рис. 19). Под давлением схождения в нефтяной литературе понимают то давление при данной температуре системы, при котором константы фазового равновесия всех ее компонентов становятся равными единице. В термодинамике это давление называют критическим давлением системы при данной температуре. Оно отличается от истинного критического давления, характерного для системы при ее критической температуре. Кривые (см. рис. 19) построены по материалам, полученным при изучении фазового равновесия ряда систем, состоящих из широких нефтяных фракций и газа, при их весовом соотношении 1:1 и при температурах 50, 100, 130 и 160°С. На основе этих данных были рассчитаны константы фазового равновесия (K_i) УВ нефти и экстраполированы до $K_i=1$.

Исследовались смеси, обогащенные ароматическими УВ (кривая 1), нафтеновой природы (кривая 2), парафино-нафтеновой (3), парафиновой (4) и смешанной природы (5). Наиболее высокое давление схождения имеет газонефтяная смесь, богатая ароматическими УВ, а наиболее низкое — система, богатая парафиновыми УВ.

Кратко остановимся на истинных критических параметрах нефтей и газонефтяных систем, которые также представляют интерес в связи с выяснением вопросов о возможности переноса нефти в осадочных породах в газовой фазе.

Нефти содержат в своем составе много высококипящих термически неустойчивых соединений и поэтому экспериментальные определения их критических параметров очень трудны. Этим объясняется крайняя скудность данных по критическим параметрам нефтей. В табл. 20 приведены экспериментально найденные значения критических температур (t_c) и давлений (P_c) ряда нефтяных фракций, а также отбензиненной нефти.

Из табл. 20 видно, что с увеличением интервала выкипания нефтяных фракций их критические температуры растут, а критические давления падают. Критические температуры нефтей без газовых компонентов высоки, около 500°С, а давления невелики — 30÷40 кгс/см². Критические температуры смесей нефти с метаном значительно ниже, чем у нефтей, так как критическая температура метана равна —82,5°С. Поэтому критические температуры смесей нефтей с метаном понижаются пропорционально содержанию метана в системе.

В табл. 21 приведены критические температуры в системе нефть — газ с различным содержанием газа.

Критические температуры и давления нефтяных продуктов
[Roess L. C., 1936 г.]

Характеристика	Бензин	Керосин	Газойль	Отбензиновая нефть
Плотность	0,740	0,816	0,841	0,836
Молекулярная масса	107	171	240	276
Разгонка:				
НК, °С	18	193	236	222
50 %, °С	120	214	290	330
90 %, °С	173	238	350	405
КК, °С	199	255	374	—
t_c , °С	296	402	485	504
ρ_c , кгс/см ²	39,4	22,8	19,4	20,7

Т а б л и ц а 21

Зависимость критической температуры системы нефть — конденсатный газ Степновского месторождения от ее состава [«О критических...», 1963]

Содержание газа в системе, вес. %	Критическая температура, °С	Содержание газа в системе, вес. %	Критическая температура, °С
7,4	475	24,2	350
13,8	425	28,6	302
19,3	385	43,9	225

Этими данными можно воспользоваться для суждения о порядке критических температур систем газ — нефть с различным содержанием газа. Что касается критического давления, то оно, как правило, намного превышает критические давления любого из компонентов смеси.

Растворимость в сжатых газах тяжелых нефтяных остатков. Тяжелыми нефтяными остатками называют фракции нефтей, остающиеся после перегонки нефтей при атмосферном давлении и в вакууме. Атмосферную разгонку ведут до 300 °С и в остатке получают мазут. От мазута под вакуумом дополнительно отгоняют ряд масляных фракций и в остатке получают фракцию, выкипающую выше 500—550 °С, называемую гудроном. Эти тяжелые фракции почти не растворяются в метане и природном газе, бедном гомологами метана. Однако они хорошо растворяются в надкритическом пропане и бутане, являющимися, как уже отмечалось ранее, значительно более сильными растворителями УВ, чем метан.

В табл. 22 приведена характеристика тяжелых нефтяных остатков, растворимость которых была изучена, а в табл. 23 —

Характеристика нефтяных остатков

Показатели	Мазут туйма- зинской нефти	Гудрон туйма- зинской нефти	Гудрон ро- машкинской нефти
Плотность, г/см ³	0,961	0,997	0,999
Содержание, %:			
асфальтенов	5,2	—	—
серы	2,42	2,84	3,22
силикагелевых смол	18,8	—	—
Фракционный состав:			
НК, °С	320	509	540
Выкипает, вес. %:			
до 50°С	31,2	—	—
до 55°С	46,4	11,8	—
до 625°С	63,3	37,2	38,1

Т а б л и ц а 23

Растворимость тяжелых нефтяных остатков в пропане при 105°С
[Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н., 1957]

Дав- ление, кгс/см ²	Мазут туймазинской нефти			Гудрон туймазинской нефти			Гудрон ромашкинской нефти		
	q*	ρ**	ρ***	q*	ρ**	ρ***	q*	ρ**	ρ***
50	162	0,900	—	—	—	—	—	—	—
59	—	—	—	—	0,9046	—	—	—	—
65	550	—	—	—	—	—	—	—	—
85	860	0,934	—	120	0,9141	—	74	—	—
100	980	0,939	1,040	226	0,9200	1,018	211	0,920	1,014
125	1020	—	—	465	0,9282	1,022	442	0,928	1,016
150	1060	0,946	1,070	659	0,9369	1,028	646	0,936	1,034

* q* — растворимость, г/м³.

** ρ** — плотность растворившейся части при 20°С.

*** ρ*** — плотность нерастворившейся части при 20°С.

полученные результаты. Следует обратить внимание на высокие значения растворимости тяжелых нефтяных остатков в пропане при относительно невысоких давлениях. Так, например, при давлении 100 кгс/см² и температуре 105°С в 1 м³ пропана растворяется около 1 кг продукта.

Фракции тяжелых нефтяных остатков, растворяющиеся в пропане, обогащены парафино-нафтеновыми и обеднены полициклическими ароматическими УВ по сравнению с исходными продуктами. Они содержат меньшее количество смол и сернистых соединений. Асфальтены в них отсутствуют или определяются в виде следов. Таким образом, пропан проявляет селективные свойства, которые могут быть использованы для разде-

Растворимость гудрона ромашкинской нефти при 160°C в *n*-бутане
[Жузе Т. П., 1966]

Давление, кгс/см ²	Растворимость, г/м ³	Характеристика растворившихся в газе фракций		Плотность остатка при 20°C, г/см ³
		плотность при 20°C, г/см ³	молекулярная масса	
45	Не растворяется	—	—	—
52	200	0,925	540	—
55	340	0,933	563	1,001
60	650	0,948	574	1,020
70	1630	—	—	—

ления тяжелых нефтяных остатков на углеводородную и асфальто-смолистые части. На основании проведенных исследований был предложен метод деасфальтизации нефтяных остатков сжатыми газами [Жузе Т. П., Капелюшников М. А., 1955 г.; Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н., Ушакова Г. С., Гусарев А. В., 1967 г.].

Растворимость гудрона ромашкинской нефти в *n*-бутане при 160 °C (t_c *n*-бутана 152 °C) при различных давлениях приведена в табл. 24.

Данные о растворимости нефтяных остатков в этилене, пропилене, смеси пропана с пропиленом опубликованы в работе [Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н., 1959 г.].

Растворимость твердых УВ в сжатых газах. Растворимость природных смесей твердых УВ, так называемых озокеритов, изучалась в связи с разработкой метода извлечения их из пород и очистки от смолистых соединений.

Озокерит представляет собой смесь парафиновых УВ нормального и изостроения с большим числом атомов углерода в молекуле (до 70). Кроме того, в озокеритах содержатся небольшие количества нафтеновых УВ с боковыми парафиновыми цепями нормального и изостроения, а также незначительное количество ароматических УВ. В природных озокеритах всегда присутствуют асфальто-смолистые соединения. Растворимость озокеритов изучалась в различных смесях углеводородных газов. Объектами исследования служили озокериты, извлеченные из озокеритовых руд Борислава (Украина) и Шорсу (Средняя Азия). Полученные результаты приведены в табл. 25.

При более низких давлениях в газе растворяются преимущественно жидкие, а при более высоких — твердые УВ. С повышением температуры каплепадения исходного озокерита растворимость его в газе при одинаковых температурах и давлениях уменьшается. Данные показывают, что в смесях гомоло-

Растворимость озокеритов в углеводородных газах при 105°C

[Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н., 1959 г.;

Шеремет Б. К., Жузе Т. П., 1959 г.]

Образцы	Состав газа, об. %	Давление, кгс/см ²	Раствори- мость, г/м ³	Характеристика раство- рившихся фракций	
				$t_{\text{капл.}}^{\circ\text{C}}$	ρ , г/см ³
Бориславский озокерит					
Природный обра- зец ($t_{\text{капл.}}=66,4^{\circ}\text{C}$ $\rho=0,8525$ г/см ³)	CH ₄ — 40	100	50	52,9	—
	C ₃ H ₈ — 60	120	90	60,5	—
	—	150	280	67,9	—
	—	175	680	74,8	—
Обезмасляный об- разец ($t_{\text{капл.}}=71^{\circ}\text{C}$ $\rho=0,8729$ г/см ³)	C ₃ H ₈ — 91,1	40	Следы	—	—
	C ₂ H ₆ — 6,2	50	750	65,0	0,8709
	C ₄ H ₁₀ — 2,7	60	1290	69,0	0,8719
	—	70	2060	71,0	0,8728
Шорсуйский озокерит					
Природный обра- зец ($t_{\text{капл.}}=76^{\circ}\text{C}$)	CH ₄ — 40	160	78	—	—
	C ₃ H ₈ — 60	200	194	73,2	—
Обезмасляный об- разец ($t_{\text{капл.}}=80^{\circ}\text{C}$ $\rho=0,8681$ г/см ³)	C ₃ H ₈ — 91,1	225	462	79,0	—
	C ₂ H ₆ — 6,2	40	Следы	—	—
	C ₂ H ₆ — 6,2	50	870	78,0	0,8665
	C ₄ H ₁₀ — 2,7	60	1710	79,5	0,8673
—	70	1986	81,0	0,8684	—

гов метана растворимость озокеритов велика уже в интервале давлений 50—70 кгс/см².

РАСТВОРИМОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И СПИРТОВ В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ И МЕТАНЕ

Работ, посвященных изучению растворимости органических кислот, спиртов и эфиров в сжатых газах, очень мало.

В 1962 г. Г. Н. Юшкевич и Т. П. Жузе была изучена растворимость в метане и углекислом газе двух насыщенных кислот: пальмитиновой ($t_{\text{пл}}=62^{\circ}\text{C}$) и стеариновой ($t_{\text{пл}}=70^{\circ}\text{C}$). Эти кислоты входят в состав почти всех жиров. Кроме того, изучалась растворимость в CH₄ и CO₂ ненасыщенной олеиновой кислоты, встречающейся в больших количествах в растительных маслах. Из спиртов исследовалась растворимость растительного стерина, — эргостерина и животного стерина — холестерина. Холестерин является вторичным спиртом с одной двойной связью. Молекулярная масса его 386, температура

Таблица 26

Растворимость органических кислот и спиртов в сжатых газах

Давление, кгс/см ²	Растворимость, г/м ³		Давление, кгс/см ²	Растворимость, г/м ³	
	в CH ₄	в CO ₂		в CH ₄	в CO ₂
Пальмитиновая кислота (70 °С)			250	Не раств.	32,6
150	Не раств.	5,4	300	То же	36,9
200	То же	21,0	400	3,9	44,6
250	»	34,5	500	4,6	—
400	»	54,4	600	5,5	—
Стеариновая кислота (80 °С)			Эргостерин (80 °С)		
150	Не раств.	2,8	100	Не раств.	2,7
200	То же	12,0	200	То же	5,5
Олеиновая кислота (70 °С)			300	»	7,4
150	Не раств.	4,0	400	»	21,0
175	То же	7,6	500	»	32,1
200	»	13,6	600	»	39,5
250	»	27,0	Холестерин (80 °С)		
300	»	37,8	100—600	Не раств.	Не опр.
400	Следы	—			
600	22,0	—			

плавления 147°С. Эргостерин имеет в молекуле две двойные связи, молекулярная масса его 382. Условия растворения указанных веществ в метане и углекислом газе приведены в табл. 26.

Из табл. 26 следует, что исследованные кислоты при 70—80°С и давлениях до 300 кгс/см² в метане не растворяются. При повышении давления до 400—500 кгс/см² наблюдается их слабое растворение. При 600 кгс/см² и 80°С растворимость стеариновой кислоты в метане составила 5,5 г/м³.

Углекислый газ растворяет органические кислоты значительно лучше, начиная с давления 100 кгс/см². При 400 кгс/см² растворимость пальмитиновой кислоты в CO₂ достигает 44,6 г/м³.

Эргостерин и холестерин при 80°С и давлениях до 600 кгс/см² в метане не растворяются. В углекислом же газе эргостерин растворяется примерно так же, как стеариновая кислота.

Растворимость холестерина в CO₂ не определялась. Однако можно полагать, что она будет такого же порядка, как и растворимость эргостерина, так как по своей природе и молекулярному весу эти спирты близки друг к другу.

Полученные данные показывают, что углекислый газ является более сильным растворителем высокомолекулярных органических кислот и спиртов, чем метан. Однако растворимость кислородсодержащих органических соединений в CO₂ значительно ниже, чем углеводов.

Е. Шталь, В. Шильц, Е. Тути и Е. Виллинг [Stahl E., Schilz W., Schütz E., Willing E., 1978 г.] изучили растворимость в

углекислом газе при 40°C трех ароматических карбоксильных кислот и 1,8-дегидроксиантрахинона в интервале давлений от 80 до 200 кгс/см². Бензойная кислота, наиболее липофильная из этой группы соединений, начинала растворяться в CO₂ ниже 70 кгс/см². При 100 кгс/см² растворимость равнялась примерно 3 мг/л, а при 150 кгс/см² — уже 9 мг/л.

Салициловая кислота, которая более полярна, так как группа ОН находится в ортоположении к карбоксильной группе, имеет более низкую растворимость. Ее концентрация в газе при 150 кгс/см² равна 2 мг/л. Если гидроксильная группа находится в паразоложении к карбоксильной группе, как в *p*-гидроксибензойной кислоте, то растворимость резко уменьшается, а именно составляет при 150 кгс/см² примерно 10 мг/л. На рис. 20 показана зависимость растворимости указанных веществ в CO₂ от давления.

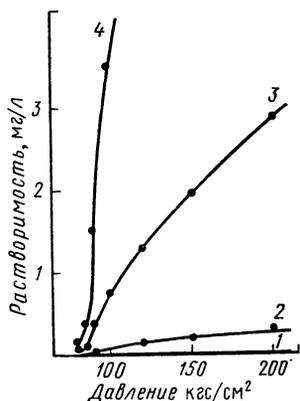


Рис. 20. Зависимость растворимости ряда твердых веществ в надкритическом углекислом газе при 40°C от давления [«Aquick...», 1978]

1 — гидроксибензойная кислота; 2 — 1,8-гидроксиантрахинон; 3 — салициловая кислота; 4 — бензойная кислота

РАСТВОРИМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ, АЗОТЕ И АММИАКЕ

Растворимость УВ в углекислом газе. Углекислый газ является постоянным компонентом природных углеводородных газов. Известны случаи, хотя они и редки, когда содержание углекислого газа в природных газах доходит до 70—80% [Russ R., 1976]. Углекислый газ присутствует и в газах угольных месторождений.

Начиная с 50-х годов, углекислый газ находит все более широкое использование в различных процессах вторичной и третичной добычи нефти, а также в пищевой промышленности.

В связи с важностью данных по углеводородным системам, содержащим углекислый газ, изучению растворимости жидких УВ в углекислом газе, так же как и исследованию фазового поведения этих систем, были посвящены работы многочисленных авторов: система CO₂ — пропан — [Poettman F. H., Katz D. L., 1945 г.]; CO₂ — изобутан — [Besserer G., Robinson D., 1973], CO₂ — *n*-бутан — [Olds R., Reamer H. 1949 г.]; CO₂ — изопентан — [Besserer G., Robinson D., 1975]; CO₂ — *n*-пентан — [Besserer G., Robinson D., 1973], CO₂ — *n*-гексан — [Gupta V., Friesen R., 1972], CO₂ — *n*-C₇ — [«Equilibrium...» 1978], системы CO₂ — *n*-октан, CO₂ — ундекан, CO₂ — тридекан и CO₂ — гек-

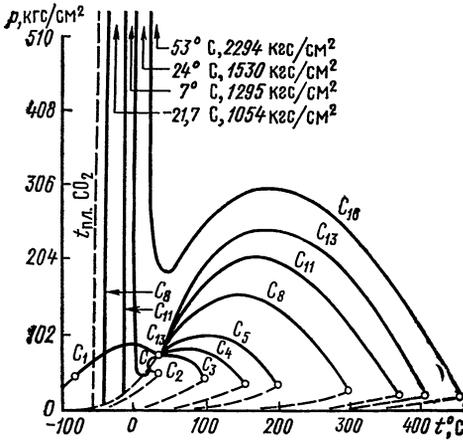


Рис. 21. Критические $p(t)$ кривые бинарных смесей n -парафиновых УВ с CO_2 . Температуры и давления у кривых показывают до каких параметров были получены кривые. [Schneider G. M., 1970 г.]

Растворимость n -гептана и толуола в CO_2 , 10² мольные доли [«Equilibrium...», 1978; Heng-Joo-Ng, Robinson D. B., 1978]

Давление, кг/см ²	Температура, °C			
	122		204	
	n -C ₇	Толуол	n -C ₇	Толуол
40	7,0	5,3	37,4	30,4
60	5,9	4,6	28,0	23,8
80	5,9	4,6	23,6	21,2
100	6,4	5,0	35,0	20,8
110	7,0	5,4	—	20,8
120	8,3	6,0	—	—
130	10,6	7,0	—	—
135	12,4	7,5	—	—

садекан — [Schneider G. M., Alwani Z., Heim W., 1967 г.], CO_2 — n -декан — [Reamer H. H., Sage B., 1963 г.], CO_2 — сквалан — [Liphard K. J., Schneider G., 1975], CO_2 — толуол — [Heng-Joo-Ng, Robinson D. B., 1978] и др.

В табл. 27 приведены данные о растворимости n -гептана и толуола в углекислом газе.

Данные показывают, что растворимость n -парафинового УВ (n -C₇) в углекислом газе значительно выше, чем растворимость ароматического углеводорода (толуола) с тем же числом атомов углерода в молекуле. Такая же закономерность наблюдалась при растворении n -парафиновых и ароматических УВ в метане. Кроме того, обращает на себя внимание очень резкое влияние температуры на растворимость обоих УВ в углекислом газе.

Растворяющая способность углекислого газа по отношению к углеводородам выше, чем у метана. Это можно видеть из табл. 28, где сопоставлена растворимость n -декана в углекислом газе, метане и азоте.

Различие в растворяющей способности CO_2 и CH_4 особенно заметно проявляется, начиная с температур 110—120°C. Углекислый газ по своей растворяющей способности соответствует примерно этану.

На рис. 21 изображены проекции критических кривых ряда бинарных систем CO_2 с нормальными парафиновыми УВ на плоскость давление — температура. Кривые эти имеют разную форму. У системы CO_2 — этан критическая кривая проходит через температурный минимум. У системы CO_2 — пропан кри-

Содержание *n*-декана в газовой фазе систем CO_2 —*n*- C_{10} , C_1 —*n*-10 и N_2 —*n*- C_{10} ; 10² мольные доли [Azarnoosh A., McKetta J. J., 1963 г.; Reamer H., Sage B., 1963 г.]

Давление, кгс/см ²	Температура, °C					
	104,4			137,7		
	CO_2 — <i>n</i> - C_{10}	C_1 — <i>n</i> - C_{10}	N_2 — <i>n</i> - C_{10}	CO_2 — <i>n</i> - C_{10}	C_1 — <i>n</i> - C_{10}	N_2 — <i>n</i> - C_{10}
60	0,60	0,55	0,31	1,55	1,30	0,62
100	0,75	0,60	0,35	1,65	1,20	0,63
120	1,18	0,72	0,37	2,00	1,40	0,64
150	3,00	0,97	0,40	3,20	1,85	0,65
160	4,25	1,05	0,41	3,85	2,05	0,66
200	—	—	0,45	—	2,50	0,70
250	—	—	0,50	—	—	0,82
350	—	—	0,72	—	—	1,40

вая является монотонной между критическими точками чистых компонентов.

У систем CO_2 — C_1 , CO_2 —*n*- C_4 , CO_2 —*n*- C_5 , CO_2 —*n*- C_{10} , CO_2 —*n*- C_{11} и CO_2 —*n*- C_{13} критические кривые также являются непрерывными линиями между критическими точками чистых компонентов и проходят через максимум по давлению.

Критическая кривая системы CO_2 —*n*- C_{16} имеет более сложную форму: начинаясь в критической точке нормального гексана, она идет через обычный максимум по давлению и после этого проходит последовательно через минимум по давлению и температурный минимум и затем круто поднимается вверх к более высоким температурам и давлениям.

На рис. 22 приведена диаграмма $p(t)$ для смесей различных газов и в том числе CO_2 со скваланом, представляющим собой высокомолекулярный углеводород изостроения: 2, 6, 10, 15, 19, 23-гексаметилтетракозан, его молекулярная масса равняется 422, критическая температура 660°C и критическое давление 5,2 кгс/см² (рассчитанные величины).

Можно видеть, что критические кривые CO_2 —сквалан и CO_2 —сквалан разорваны и проходят через минимум по температуре.

Критические кривые, приведенные на рис. 21 и 22, очень важны для выбора условий, при которых системы будут находиться в однофазном газовом состоянии.

Растворимость УВ в азоте. Азот является постоянным компонентом природных газов. Обычное его содержание в газах изменяется от 0,5 до 10,0%. Но существуют газовые залежи, включающие от 40 до 90% азота.

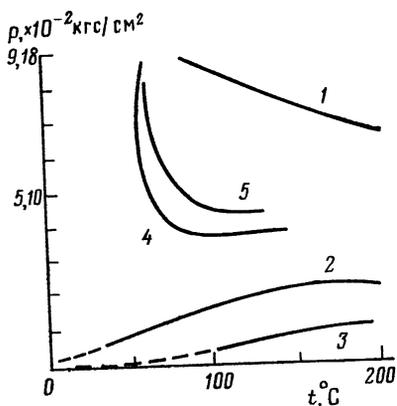


Рис. 22. $p(t)$ диаграмма бинарных смесей сквалана с CH_4 (1), C_2H_6 (2); C_3H_8 (3), CO_2 (4) и CO_2 +сквален (5) [Schneider G. M., 1978]

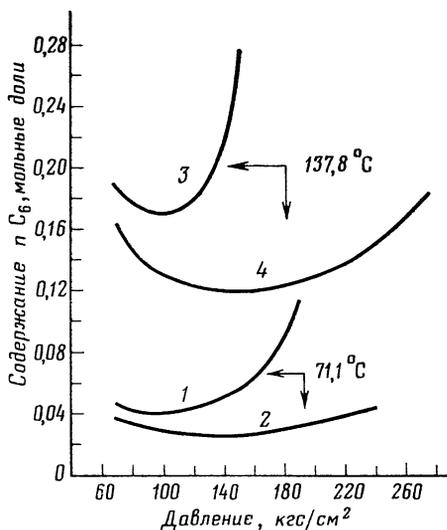


Рис. 23. Содержание n -гексана в газовой фазе систем: C_1 — n - C_6 (1, 3) и N_2 — n - C_6 (2, 4) [Poston R. S., McKetta I. I., 1963 г.]

В противоположность углекислому газу сжатый азот является значительно более слабым растворителем, чем метан (табл. 29, рис. 23).

Г. Бруннер, С. Петер, Г. Венсель, [Brunner G., Peter S., Wenzel H., 1974] исследовали растворимость n -гептана и метилциклогексана в азоте при более высоких температурах. Из их данных следует, что с повышением давления от 50 до 175 кгс/см^2 при 190 и 224°C растворимость n -гептана и метилциклогексана уменьшается и лишь, начиная с давления примерно 200 кгс/см^2 , азот проявляет слабую растворяющую способность.

На рис. 24 даны кривые зависимости констант фазового равновесия n -декана от соотношения содержания азота и метана в газовой фазе тройной системы n - C_{10} — C_1 — N_2 .

При всех исследованных температурах константы фазового равновесия n -декана возрастают с понижением содержания в газе азота.

В табл. 30 показано влияние содержания азота в природном газе на растворимость в нем широкой нефтяной фракции.

Анализ табл. 30 свидетельствует о систематическом понижении растворимости нефтяной фракции в природном газе с увеличением в нем содержания азота. Особенно резкое падение растворимости наблюдается при содержании азота в газе выше 14%.

Таблица 29

Растворимость *n*-гептана
и метилциклогексана в азоте, г/л

Давление, кгс/см ²	п-Геп- тан	Метил- цикло- гексан	п-Геп- тан	Метил- цикло- гексан
	Температура 190 °С		Температура 224 °С	
50	0,248	—	0,380	0,305
100	0,180	0,130	0,276	0,212
125	0,168	0,120	0,270	0,188
150	0,164	0,118	0,280	0,171
175	0,168	0,116	0,326	0,164
200	0,181	0,120	—	0,168
225	0,210	0,126	—	0,190
250	—	0,134	—	0,228
275	—	0,142	—	0,292
300	—	0,150	—	—
320	—	0,160	—	—

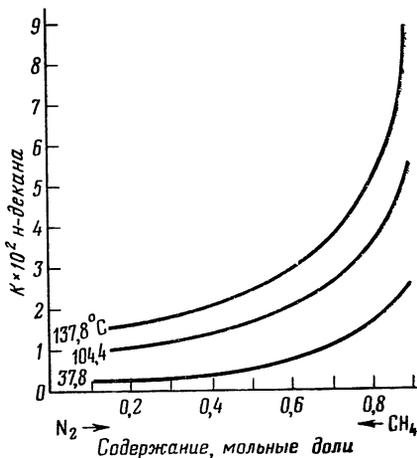


Рис. 24. Зависимость констант фазового равновесия *n*-C₁₀ от содержания C₁ и N₂ в газовой фазе при давлении 280 кгс/см² [Azarnoosh A., Poston R. S., McKetta J. J., 1963 г.]

Таблица 30

Растворимость нефтяной фракции ($\rho=0,839$ г/см³,
молекулярная масса 181) в газе с различным содержанием азота
[Ушакова Г. С., Жузе Т. П., 1977]

Давле- ние, кгс/см ²	Содержание азота в газе, вес. %				Давле- ние, кгс/см ²	Содержание азота в газе, вес. %			
	1,5	4,7	14,0	25		1,5	4,7	14,0	25
Температура 50 °С									
200	0,049	0,030	0,020	—	200	0,100	0,043	0,029*	—
400	0,195	0,134	0,098	—	400	0,430	0,265	0,237*	0,130
480	0,340	0,230	0,187	—					
Температура 130 °С									

* Содержание N₂ в природном газе равно 13,7 вес. %.

Таким образом, приведенные выше данные о растворимости УВ и их смесей в различных газах позволяют расположить исследованные газы в следующем порядке ухудшения их растворяющей способности: CO₂ → CH₄ → N₂.

Растворимость УВ в аммиаке. В литературе опубликовано довольно много исследований систем аммиак — углеводород. Система NH₃ — *n*-C₄ рассмотрена в [Kau W. B., Frish H. A., 1958 г.], система NH₃ — 2, 2, 4-триметилпентан — в [Kau W. B., Worzel F. M., 1958 г.] и система NH₃ — *o*-ксилол — в [Pilz V., 1975 г.].

Аммиак авторами работы [«High...», 1968] предлагался в качестве подвижной фазы в хроматографии и как экстрагирующую

ший растворитель. Критические параметры аммиака очень удобны для его технического использования: $t_c = 132,2^\circ\text{C}$, $p_c = 115,8 \text{ кгс/см}^2$, $V_c = 72,8 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Р. О. Пряникова, Р. М. Пленкина и другие занимались исследованием равновесия жидкость—газ в системе циклогексан—аммиак. Содержание циклогексана в газовой фазе системы аммиак—циклогексан, определенное этими авторами, дано ниже (N_2 —мольная доля циклогексана):

Давление, кгс/см ²	50	100	150
N_2 при 150°C	0,129	0,098	0,068
N_2 при 200°C	0,370	0,290	0,323

Данные показывают, что только при 200°C и 150 кгс/см², аммиак начинает проявлять растворяющую способность по отношению к циклогексану.

Фазовое равновесие и критические кривые бинарных смесей аммиака с УВ подробно изучены Г. Ленцом, Е. Франком [Lentz H., Franck E. U., 1978]. Авторов также интересовала возможность использования аммиака в качестве экстрагирующего надкритического флюида и подвижного флюида в надкритической хроматографии. Для выяснения этого вопроса было необходимо знание фазового равновесия и критических кривых бинарных систем аммиака и типичных УВ. На рис. 25 пред-

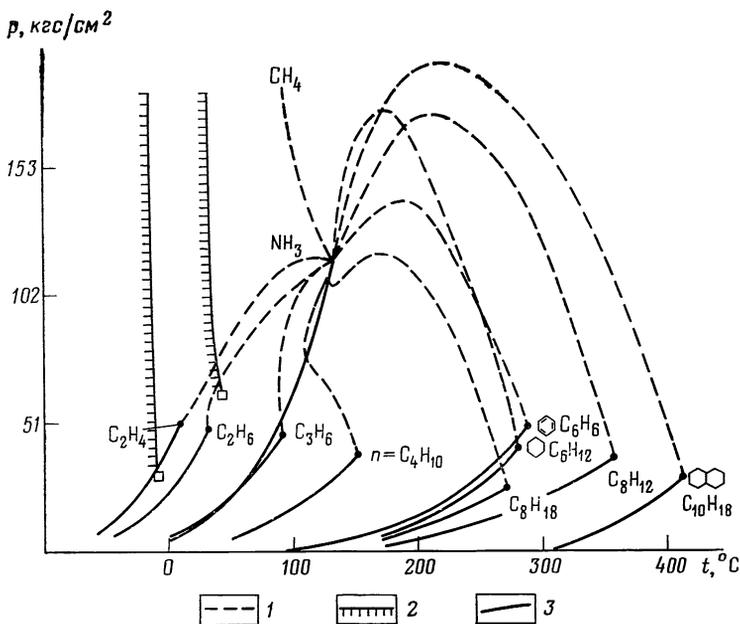


Рис. 25. Проекция критических кривых на плоскость $p-t$ для бинарных смесей NH_3 —углеводород
Критические кривые: 1—жидкость—газ, 2—жидкость—жидкость, 3—кривые давления насыщенного пара [Lentz H., Franck E. U., 1978]

ставлены полученные ими данные. За исключением системы $\text{NH}_3 - \text{CH}_4$ все исследованные бинарные смеси с исследованными углеводородами обладали непрерывными критическими кривыми.

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗАХ, УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ И АЗОТЕ

Растворимость воды в метане и природных газах. Вода растворяется в сжатых газах и это обуславливает возможность ее перемещения в земной коре не только в жидкой, но и в газовой фазе. Растворимость воды в метане и природном газе изучали многие исследователи, и этому вопросу посвящены работы [Deaton W., Frost M., 1941 г., Польстер Л. А., 1967; Султанов Р. Г., Скрипка В. Г., Намиот А. Ю., 1971; Намиот А. Ю., Скрипка В. Г., 1974; Колодий В. В., 1975 и др.]. В табл. 31 приведены данные по растворимости воды в метане в широком диапазоне температур и давлений.

Из нее видно, что с повышением температуры растворимость воды в метане резко возрастает. Так, например при давлении 100 кгс/см^2 с повышением температуры от 150 до 300°C мольная доля воды в газовой фазе возрастает в 15 раз. В интервале температур от 100 до 350°C содержание воды в метане с увеличением давления падает. Та же закономерность наблюдается и при растворении воды в природном газе (см. табл. 34). Надо отметить, что зависимость растворимости воды в метане от температуры выражена значительно более резко, чем от давления. В табл. 32 представлены данные (точность которых равна $0,1\%$) о содержании воды в газовой фазе метан—вода в критической области [Султанов Р. Г., Скрипка В. Г., Намиот А. Ю., 1971].

В табл. 33 приведено содержание воды в газовой фазе системы метан—вода, полученное пересчетом данных из [Olds R. H., Sage B. H., Lacey W. N., 1942 г.], при этом коэффициент сжимаемости газового раствора (z) принимался рав-

Таблица 31

Содержание водяных паров в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором метана в воде, мольные доли
[Султанов Р. Г., Скрипка В. Г., Намиот А. Ю., 1971]

Давление, кгс/см ²	Температура, °C					
	150	200	250	300	330	350
100	0,060	0,190	0,470	0,905	—	—
200	0,037	0,108	0,267	0,564	0,805	0,920
400	0,022	0,065	0,168	0,374	0,583	0,747
600	0,017	0,052	0,128	0,321	0,496	0,702
800	0,016	0,045	0,102	0,285	0,446	0,685
1000	0,015	0,037	0,090	0,250	0,415	0,667

Таблица 32

Содержание воды в газовой фазе системы метан — вода

Давление, кгс/см ²	Мольная доля	Давление, кгс/см ²	Мольная доля	Давление, кгс/см ²	Мольная доля
<i>t</i> =352 °С		<i>t</i> =355 °С		<i>t</i> =360 °С	
250	0,861	250	0,895	250	0,918
300	0,815	300	0,847	300	0,881
400	0,772	400	0,795	400	0,841
600	0,734	600	0,786	500	0,829
800	0,725	650	0,796	600	0,843
900	0,769	680*	0,828	620*	0,872
935*	0,820				
992**	0,827				

* Критическая точка равновесия жидкость—газ.

** Критическая точка равновесия газ—газ.

Таблица 33

Растворимость воды в метане, кг Н₂О/м³ сжатого газа

Давление, кгс/см ²	Температура, °С				
	37,8	71,1	104,4	137,8	171,1
103,3	0,081	0,291	0,934	2,395	5,412
206,7	0,108	0,387	1,150	2,621	5,797
310,0	0,126	0,439	1,277	2,924	6,256
413,3	0,136	0,467	1,296	3,122	6,612
516,6	0,140	0,494	1,331	—	7,346
620,0	0,144	0,0496	1,417	—	—

ным *z* метана при соответствующих температуре и давлении (с чем связана небольшая неточность расчета).

В связи с тем, что большинство нефтяных газов содержит в значительной концентрации метан, то состав газовой фазы системы природный газ — вода, близко к составу газовой фазы системы метан — вода, что подтверждается данными табл. 34.

Растворимость воды в гомологах метана ниже, чем в метане при одинаковых температурах и давлениях. В табл. 35 дано сравнение растворимости воды в метане и *n*-бутане.

Фазовые диаграммы систем углеводородный газ — вода резко отличаются от фазовых диаграмм бинарных смесей углеводородных газов с жидкими УВ. Из фазовых диаграмм давление — состав систем этан — вода и метан — вода (рис. 26) можно видеть, что при температурах ниже 300°С граничные кривые газа и жидкости в системе этан — вода очень слабо сближаются, что объясняется их слабой взаимной растворимостью.

При температурах ниже 350°С критические явления в систе-

Таблица 34

Растворимость
воды в метане
и природном газе
при 121,1°С,
10³. мольные доли

Давление, кгс/см ²	Метан	
	Метан	Природный газ
105	27,10	24,45
141	21,50	19,55
176	18,23	16,42
211	16,05	14,45
246	14,44	13,11
281	13,25	12,04
352	11,63	10,75

Таблица 35

Растворимость воды в метане
и н-бутане при 171,1°С
10³. мольные доли
[«Справочник по эксплуатации
нефтяных месторождений»,
т. II, 1965 г.]

Давление, кгс/см ²	Растворимость воды	
	в метане	в н-бутане
105	93,5	49,7
141	73,9	43,3
211	54,3	36,9
281	44,6	33,3
352	38,7	30,9
492	31,8	26,6
703	26,4	22,1

мах $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_6$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ не возникают. Этим они отличаются от углеводородных систем, у которых содержание жидкого компонента в газовой фазе с ростом давления сначала уменьшается, проходит через минимум, а затем возрастает. Составы газовой и жидкой фаз в углеводородных системах с ростом давления сближаются и совпадают в критической точке. В системе этан — вода критические явления наблюдаются при 350°С и при этом имеются две критические точки: жидкость — газ и газ — газ, которые совпадают в одной точке, называемой двойной гомогенной критической точкой. При температуре выше 350°С каждой температуре соответствуют две критические точки. Так, при 350°С имеется одна критическая точка при давлении 500 кгс/см², которая является обычной критической точкой газожидкостной системы, и вторая критическая точка при давлении 1200 кгс/см², связанная с расслоением газовых смесей [Циклис Д. С., 1969]. Это явление заключается в том, что гомогенная газовая смесь расслаивается при очень высоких давлениях на две фазы разной плотности.

Система метан — вода имеет двойную гомогенную критическую точку при 352°С (рис. 27). Критические кривые у этих систем имеют необычный вид. Так, в системе метан — этан критическая кривая идет вначале в сторону низких температур, доходит до минимума критической температуры в двойной гомогенной критической точке, после чего возвращается к высоким температурам при резком возрастании давления [Намит А. Ю., 1976].

Явление растворимости воды в углеводородных газах имеет место в широких масштабах в природе. Известно, что водяной пар является постоянным спутником природных газов и газоконденсатных систем. При снижении пластовых параметров в

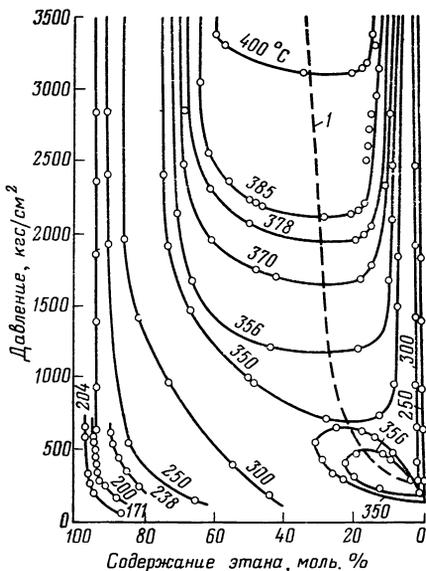


Рис. 26. Диаграмма давление—состав системы этан—вода [Danniel A., Tödheide K., Franck E. U., 1967 г.]
 1 — кривая критических точек.
 Цифры на графике — температура, °C

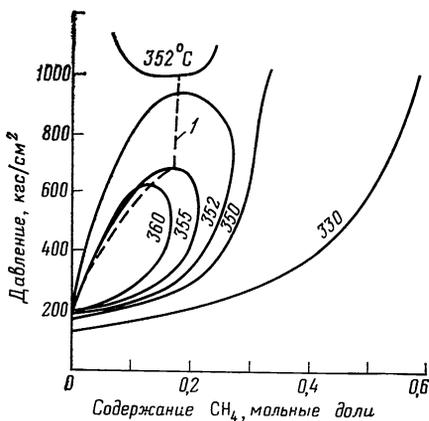


Рис. 27. Диаграмма давление—состав системы метан—вода [Султанов Р. Г., Скрипка В. Г., Намиот А. Ю., 1971 г.]
 1 — кривая, соединяющая критические точки

таких залежах вода выделяется из газа наряду с наиболее труднорастворимыми в газе УВ. Вода эта почти пресная и получила название конденсационной. Залегающая в виде отдельной фазы в коллекторе, эта вода приобретает слабую минерализацию разного состава и в том числе с повышенным содержанием сульфата. Такие воды необычны для глубоких горизонтов осадочной толщи, так как для пластовых вод газонефтяных и нефтяных месторождений характерна сильная минерализация хлоркальциевого типа, и вначале генезис их был неясен. При эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений в скважинах постоянно наблюдается выделение конденсационной воды. При понижении температуры она образует с УВ твердые гидраты, мешающие нормальной эксплуатации месторождения. В последнее время выявление пресных или очень слабоминерализованных вод на больших глубинах стали рассматривать в качестве нефтепоискового критерия.

Роль конденсационных вод в гидрогеологии ряда нефтегазоносных провинций юга СССР детально рассмотрена [Колодий В. В., 1975].

Растворимость воды в углекислом газе. Система H_2O-CO_2 также относится к системам со слабой взаимной растворимостью компо-

Растворимость воды в сжатом углекислом газе, 1 г H_2O в 1 л сжатого газа [Сидоров И. П., Казарновский Я. С., Гольдман А. М., 1953 г.]

Давление, кгс/см ²	Температура, °С				Давление, кгс/см ²	Температура, °С			
	50	75	100	100*		50	75	100	100*
25	0,11	0,29	0,71	—	200	—	2,92	3,62	0,74
50	0,19	0,38	0,87	0,62	250	—	3,63	4,92	0,77
100	0,70	0,84	1,37	0,66	300	—	4,12	6,07	0,80
150	1,74	1,74	2,17	0,70					

* Эта графа — растворимость воды в азоте.

нентов, хотя вода растворяется в CO_2 значительно лучше, чем в метане. Систему H_2O-CO_2 изучали Р. Вибе, В. Л. Гэди [Wiebe R., Gaddy V. L., 1931, 1941 гг.], И. П. Сидоров, Я. С. Казарновский и А. М. Гольдман (1953 г.), Н. И. Хитаров и С. Д. Малинин (1958, 1959 гг.).

В табл. 36 помещены данные о растворимости воды в углекислом газе.

Эти данные удобны для подсчета количества воды, которое может переноситься углекислым газом при повышенных температурах и давлениях.

Особенно подробно и для широкого диапазона температур и давлений систему вода — углекислый газ изучали К. Todheide и Е. U. Franck (1963 г.). Они определили границы двухфазной области системы между критическими температурами обоих компонентов (374,2°С и 31,15°С) до давлений 3500 кгс/см². Ими также были определены составы равновесных газовой и жидкой фаз во всем изученном интервале температур и давлений. Некоторые данные этих авторов приведены в табл. 37, 38.

По своему фазовому поведению система CO_2-H_2O относится к тому же типу, что и ранее рассмотренная система H_2O-CH_4 . Она также имеет разорванную критическую кривую. Ее двойная гомогенная критическая точка лежит при 266°С (рис. 28). Правая ветвь критической кривой (на рисунке показана пунктирной линией), определенная по составам сосуществующих равновесных газовых и жидких фаз, выходит из критической точки чистой воды (C_{H_2O}), идет в сторону более низких температур и более высоких давлений и достигает минимума критических температур при 266°С, давлении 2498 кгс/см² и критическом составе: 0,415 мольные доли CO_2 и 0,585 мольные доли H_2O . При дальнейшем повышении давления критическая кривая вновь направляется в сторону более высоких температур. Левая ветвь критической кривой, выходя из критической точки чистой

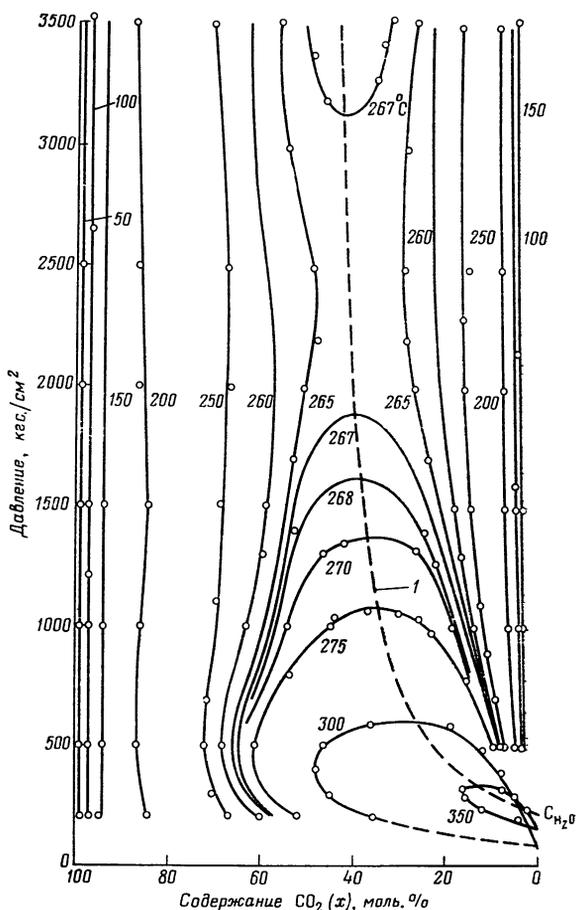


Рис. 28. Изотермы фазового равновесия в системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$
1 — проекция критической кривой на плоскость $p\text{—}x$ [Todheide K., Franck E. U., 1963]
 Цифры на графике — температура, °C

CO_2 , достигает уже при $31,5^\circ\text{C}$ нижнюю конечную критическую температуру растворения (на рис. 28 не показано).

Система обнаруживает при высоких давлениях так называемое обращение плотности фаз, а именно: плотность газовой фазы становится выше плотности жидкой, что объясняется обогащением газовой фазы углекислым газом, плотность и молекулярная масса которого выше, чем у воды.

На рис. 29 показаны критические кривые ряда бинарных водных систем [Schneider G. M., 1970 г.].

Растворимость воды в азоте. Вода растворяется в азоте значительно слабее, чем в углекислом газе и метане (см. рис. 2).

Таблица 37

Содержание H_2O (x) в газовой фазе системы $CO_2 - H_2O$, молярные доли

Давление, кгс/см ²	Температура, °С			
	100	200	250	267
204	0,029	0,155	0,335	0,433
510	0,030	0,140	0,280	0,350
1020	0,030	0,145	0,305	0,425
1530	0,029	0,150	0,315	0,474
2040	0,029	0,145	0,325	$p_c = 1890$ кгс/см ² $x_{H_2O} = 0,605$
2550	0,029	0,140	0,325	
3060	0,028	0,133	0,307	
3570	0,028	0,135	0,295	

Примечание. До 266°С критические явления в системе $H_2O - CO_2$ не наблюдаются.

Таблица 38

Содержание H_2O (x) в газовой фазе системы $CO_2 - H_2O$ при более высоких температурах, молярные доли

Давление, кгс/см ²	Температура, °С				
	200	270	275	300	350
200	0,441	0,453	0,481	0,648	0,950
300	0,380	0,386	0,409	0,546	0,838
600	0,362	0,372	0,405	0,665	$p_c = 333$ кгс/см ² $x_{H_2O} = 0,875$
1000	0,431	0,455	0,545	$p_c = 608$ кгс/см ²	
1300	0,470	0,534	$p_c = 1080$ кгс/см ² $x_c = 34,7$	$x_{H_2O} = 73,3$	
1500	0,503	$p_c = 1370$ кгс/см ² $x_{H_2O} = 0,633$			
	$p_c = 1620$ кгс/см ² $x_{H_2O} = 0,615$				

Более подробные данные о растворимости воды в сжатом азоте представлены в табл. 39.

Таким образом, в заключение главы IV, посвященной закономерностям растворимости веществ в надкритических сжатых газах, кратко просуммируем их характерные свойства.

Газы начинают проявлять растворяющую способность по отношению к различным веществам после их сжатия до опреде-

Растворимость воды в сжатом азоте, 10²-мольные доли
[Масленников В. А., Вдовин И. А., Циклис Д. С., 1971]

Давление, кгс/см ²	Температура, °С								
	50	100	150	200	240	270	300	330	350
50	0,275	2,15	8,9	22,1	69,0	—	—	—	—
100	0,158	1,17	5,1	14,3	31,0	55,0	90,0	—	—
200	0,113	0,685	3,0	10,5	19,5	28,2	43,2	68,0	87,2
300	0,090	0,526	2,5	8,2	15,2	21,3	33,1	51,4	72,4
400	0,070	0,445	2,1	6,8	12,6	18,5	28,6	43,5	67,2
500	0,062	0,425	1,9	5,9	11,6	17,5	26,1	40,0	64,8

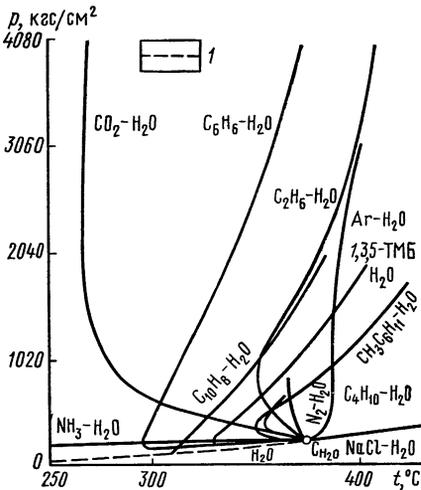


Рис. 29. $p(t)$ проекция критических кривых водных бинарных систем [Schneider G. M. 1970 г.]

1 — кривая давления насыщенного пара

ленного давления, неодинакового у разных газов. При изотермическом повышении давления растворяющая способность газов возрастает и притом значительно сильнее, чем при изобарическом повышении температуры. Меняя температуру и давление, можно управлять растворимостью в газе различных веществ. При изотермическом увеличении степени сжатия газов их селективные свойства уменьшаются. Регенерацию газов из растворов можно производить, снижая давление в системе до давления, при котором газ еще не является растворителем, или путем изобарического повышения температуры. Легкость регенерации

выгодно отличает надкритические газовые растворители от жидких. Растворяющая способность углеводородных газов по отношению к жидким УВ, нефтям, тяжелым нефтяным остаткам и твердым углеводородам растет в ряду: метан → этан → пропан → бутан. Углекислый газ растворяет углеводороды и их кислородные производные лучше, чем метан. Азот является очень слабым растворителем УВ, и его присутствие в природном газе ухудшает растворяющую способность последнего по отношению к углеводородам.

РАСТВОРИМОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
В НАДКРИТИЧЕСКОМ ВОДЯНОМ ПАРЕ

Ранее уже отмечалась важная роль водяного пара как растворителя в ряде природных процессов и в технике. Растворимость солей и минералов в надкритическом водяном паре при высоких давлениях является для геологов важным фактором в объяснении генезиса пневматолитовых и жильных отложений рудных месторождений. Вынос рудных минералов из магматических расплавов надкритическим паром рассматривается как один из важных этапов образования таких месторождений.

С растворяющей способностью и транспортными свойствами пара связывают дифференциацию состава интрузий и изменение состава вмещающих их пород. В технике способность пара растворять такие соли, как CaCO_3 , CaSO_4 , NaCl , а также окислы, например Fe_3O_4 , отрицательно сказывается на эффективности работы тепловых электростанций.

В связи с этим изучению растворимости в надкритическом паре различных неорганических соединений постоянно уделялось большое внимание, и по этому вопросу опубликовано немало работ [Хитаров Н. И., Иванов Л. А., 1936 г.; Keevil N. B., 1942, Jasmund K., 1952 г.; Хитаров Н. И., 1952, 1956, 1958 гг.; Стырикович М. А., Хайбулин И. X., 1955 г.; Стырикович М. А., Хохлов Л. К., 1957 г.; Morey G. W., Chen W. T., 1956 г.; Morey, G. W., 1942, 1957 Sourirajan S., Kennedy G. C., 1958, 1959, 1962; Ellis A. J., 1967; Barnes H. Z., Ellis A. J., 1967; Burnham C. W., 1967; Barnes H. L., Czamansky G. K., 1967 и др.].

Остановимся вначале кратко на типах кривых давления пара насыщенных водных солевых растворов. Для большинства солей эти кривые являются непрерывными. Они начинаются в тройной точке воды, проходят через максимум по давлению и оканчиваются в тройной точке соли (рис. 30). Другие бинарные системы с солями, слабо растворимыми в воде, имеют прерывистую кривую упругости пара, как, например, у растворов Na_2CO_3 , пересекающуюся с кривой упругости пара воды вблизи ее критической точки.

Непрерывные кривые давления насыщенного пара имеют растворы следующих солей: NaCl , KCl , RbCl , CsCl , KF , PbCl_2 , CaSO_4 , K_2CO_3 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, [Morey G. W., Chen W. T., 1956 г.].

Кривые же, пересекающие критическую кривую воды, дают: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Zi_2SO_4 , FeSO_4 , N_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaF . [Мо-

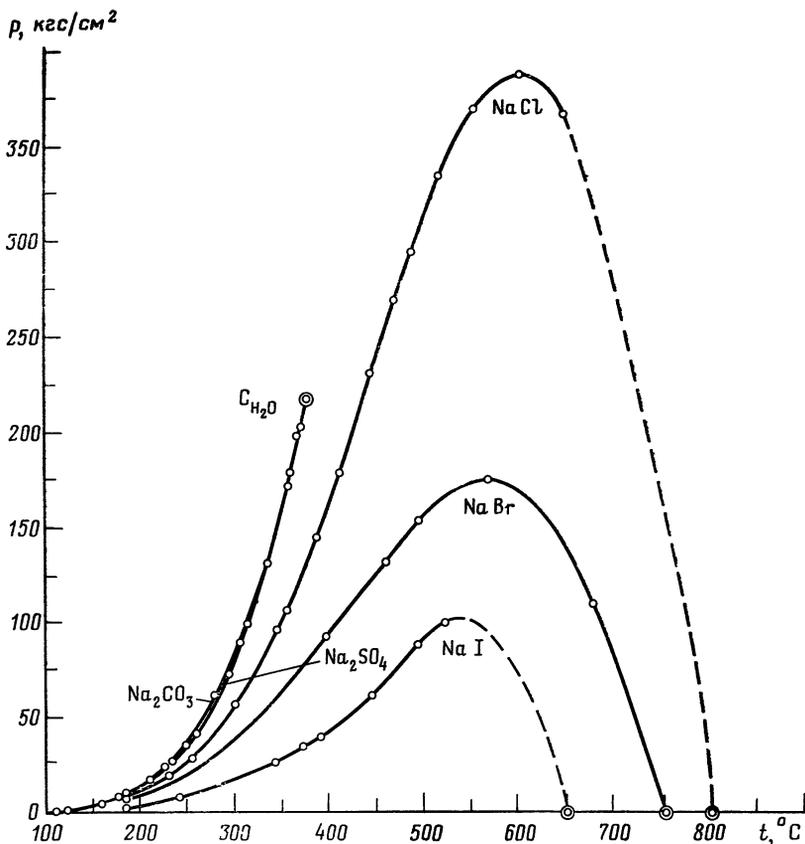


Рис. 30. Кривые давления насыщенного пара в трехфазной системе: твердая соль—водный раствор—газовая фаза [Keevil N. B., 1942 г.] H_2O — критическая точка воды

rey G. W., Chen W. T., 1956 г.]. Системы разделяются и по типу критических кривых.

Для одних систем критические кривые протягиваются от критической точки одного компонента до критической точки другого компонента. Системы H_2O — NaCl и H_2O — KCl относятся к этому типу. У других систем критическая кривая разорвана и имеет две конечные критические точки: нижнюю и верхнюю. К ним относится система H_2O — SiO_2 . Критические кривые бинарных систем всегда располагаются выше кривых давления пара насыщенных водных растворов.

Критические температуры растворов солей, слабо растворимых в воде, ненамного превышают критическую температуру чистой воды. Это относится, например, к растворам в воде: Na_2CO_3 и Na_2SO_4 [Keevil N., 1942 г.], SiO_2 , CaCO_3 , K_2SO_4 , NaF

и др. [Ellis A. J., 1967]. Критическая температура 1,5 *N* водного раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ равна 394°C, а 1 *N* раствора $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —413,8°C [Хитаров Н. И., Иванов Л. А., 1936 г.].

Растворы же хорошо растворимых в воде солей могут иметь (при больших концентрациях соли в растворе) критические параметры намного выше, чем у чистой воды.

Известно, что главным фактором, определяющим растворимость различных соединений в паре, является их взаимодействие с молекулами среды. Степень взаимодействия зависит от электролитической характеристики растворяемых соединений. Степень диссоциации растворенного вещества сильно влияет на его ассоциацию с молекулами воды. К тому же диссоциация молекул воды на ионы H^+ и OH^- в надкритическом паре, начиная с плотностей около 0,2—0,3 г/см³, значительно выше, чем у жидкой воды. Имеются спектроскопические доказательства ассоциации воды с растворенными ионами и комплексами при высоких температурах и давлениях, которые достаточно стабильны и поэтому существуют также в надкритическом паре [Franck E. U., 1970].

СОЛИ, ХОРОШО РАСТВОРЯЮЩИЕСЯ В НАДКРИТИЧЕСКОМ ВОДЯНОМ ПАРЕ

Хлористый натрий. Это соединение является примером соли, хорошо растворяющейся в воде и в надкритическом паре. Система $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ привлекла к себе внимание очень давно, так как хлористый натрий является постоянным компонентом гидротермальных вод и его чаще других солей находят во включениях в минералах. Кроме того, изучение растворимости NaCl в паре представляло интерес в связи с разрабатывавшимся методом получения пара с помощью взрыва в подземном соляном пласте или соляном куполе. Предполагалось, что выделяющаяся энергия расплавит некоторое количество соли. Вода, закачиваемая в пласт под высоким давлением, превратится при этом в пар, который будет использоваться для технических целей [Sourirajan S., Kennedy G. C., 1962г.] Для оценки эффективности проектируемого метода нужны были данные о составе газовой и жидкой фаз в системе $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах и давлениях.

Разрабатывался также метод обессоливания морской воды, заключающийся в испарении воды при высокой температуре и высоком давлении [Anthony B., Berkowitz Z., 1958 г.] для которого необходимо знать концентрацию соли в паре.

По вопросу исследования системы $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ опубликован ряд работ [Keevel N. B., 1942 г.; Olander A., Liander H., 1950 г.; Kopeland C. S., Silverman J., Benson S. W., 1953 г.; Стырикович М. А. и Хайбулин И., 1956 г.; Morey G. M., Chen W. T., 1956; Morey G. W., 1957 г.; Sourirajan S., Kennedy G. C., 1962 г.].

Растворимость твердой NaCl в надкритическом паре

Температура, °C	Давление, кгс/см ²	Растворимость, вес. %	Температура, °C	Давление, кгс/см ²	Растворимость, вес. %	Температура, °C	Давление, кгс/см ²	Растворимость, вес. %
400	185	0,0080*	600	400	0,0414*	700	204	0,3004
400	152	0,0069	600	356	0,0334	700	102	0,1006
						700	51	0,0531
400	102	0,0042	600	255	0,0256	700	20	0,026
500	336	0,0243*	600	204	0,0225	750	133	7,015
500	255	0,0209	600	102	0,0124	750	102	4,526
500	204	0,0180	600	51	0,064	750	51	2,155
500	102	0,0090	700	293	0,9416*	750	20	1,282
500	51	0,0022	700	255	0,5086			

* Насыщенный раствор.

В частности, С. Сурираян, Г. С. Кеннеди [Sourirajan S., Kennedy G. C., 1962] изучали систему NaCl—H₂O при температурах от 200 до 750°C и давлениях от 170 до 1280 кгс/см².

В табл. 40 приведены данные о растворимости твердой соли в паре при высоких температурах и невысоких давлениях.

При постоянном давлении содержание соли в паре растет с увеличением температуры: так, при 100 кгс/см² и 400, 500, 700 и 750°C оно равно соответственно 0,0042; 0,0090; 0,1006 и 4,526 вес. %.

На рис. 31 и в табл. 41 показаны составы равновесных газовой и жидкой фаз системы NaCl—H₂O при температурах от 390 до 600°C, а в табл. 42 — ее критические параметры. Из данных таблиц следует, что критические параметры системы NaCl—H₂O выше, чем у воды. Различие это растет с увеличением концентрации соли в растворе. Так, например, при содержании в растворе 7,1 вес. % NaCl его критическая температура равна 450°C, а при 15,6 вес. % — 760°C.

Большого внимания заслуживает тот факт, что в области высоких температур и давлений, но соответствующих еще двухфазному состоянию системы, газовая фаза системы NaCl—H₂O содержит относительно большие концентрации NaCl, хотя и меньшие, чем жидкая. Так, например, при 500°C и давлении 563 кгс/см² содержание NaCl в газовой фазе равно 2,3 вес. %, а при 700°C и давлении 720 кгс/см²—1,90 вес. %. Отсюда следует, что хлористый натрий может переноситься водяным паром при температурах и давлениях, соответствующих двухфазному состоянию системы. С понижением давления количество переносимого паром NaCl уменьшается и делается совсем незначительным при низких давлениях. То обстоятельство, что NaCl

Состав равновесных фаз в системе NaCl—H₂O
[Sourirajan S., Kennedy G. C., 1962]

Температура, °C					
Давление, кгс/см ²	390		Давление, кгс/см ²	500	
	Содержание NaCl в фазе, вес. %			Содержание NaCl в фазе, вес. %	
	газовой	жидкой		газовой	жидкой
265	1,66	1,66	601,6	11,5	11,5
252	0,943	2,89	594,5	7,17	14,0
254	0,432	4,81	584,3	4,3	18,3
228	0,088	11,82	563,9	2,3	23,9
223	0,068	13,67	525,2	0,91	—
205	0,030	21,20	471,1	0,31	—
189	0,0142	—	421,2	0,12	—
180	0,0100	—	380,4	0,06	—
170	0,0068	45,0*	336,5	0,024	56,1*

* Насыщенный раствор.

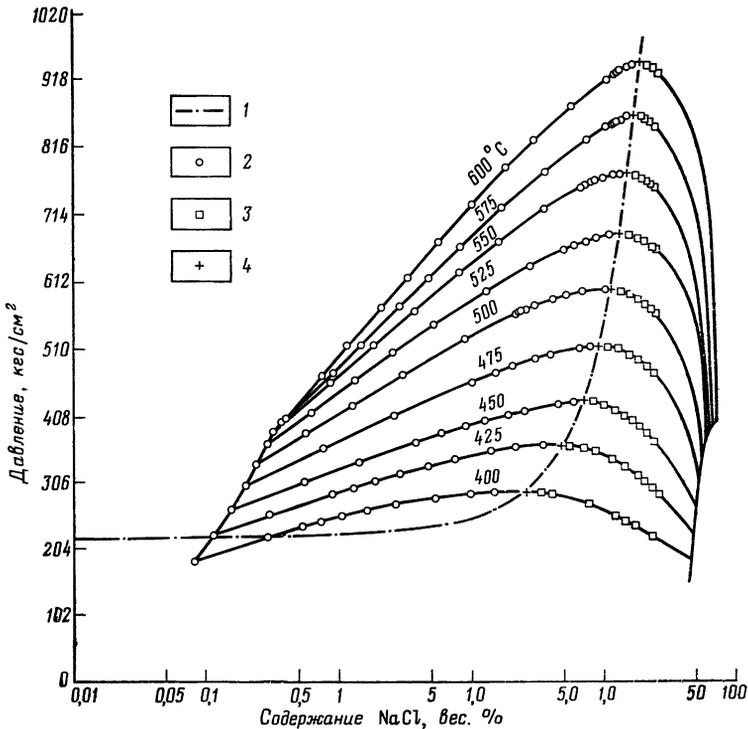


Рис. 31. Изотермы 400—600°C, показывающие составы равновесных газовой и жидкой фаз в системе NaCl—H₂O [Sourirajan S., Kennedy G. 1962]:
1 — кривая, соединяющая критические точки; состав: 2 — газа; 3 — жидкости; 4 — критическая точка

Критические параметры системы $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

Содержание NaCl в растворе, вес. %	Критическая температура, °C	Критическое давление, кгс/см ²	Содержание NaCl в растворе, вес. %	Критическая температура, °C	Критическое давление, кгс/см ²
0	374,2	225	11,5	500	602
0,6	380	238	19,6	600	940
1,7	390	265	23,2	650	1103
2,6	400	290	26,4	700	1261
5,0	425	363			

может переноситься как надкритическим водяным паром, так и насыщенным водяным паром высоких параметров, часто не позволяет геологам судить о том, с каким типом раствора (надкритическим или гидротермальным) был связан перенос этой соли.

Хлористый калий. Растворимость KCl в надкритическом водяном паре при температурах 400—500°C и давлениях от 130 до 300 кгс/см² изучали К. Ясмунд и Е. Франк [Jasmund K., 1952 г.; Franck E. U., 1956 г., 1970]. Экспериментальные результаты первого автора нанесены в логарифмическом масштабе на рис. 32.

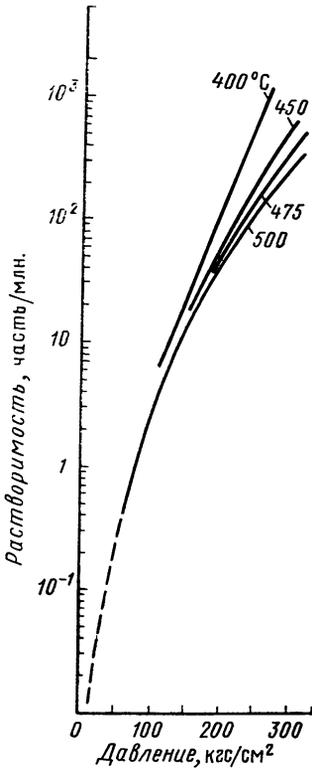
Система $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$ по своему фазовому поведению сходна с системой $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$. Однако растворимость KCl в паре выше, чем NaCl , а давление насыщенного пара растворов ниже.

По измерениям К. Ясмунда растворимость KCl в паре при 400°C и давлении 300 кгс/см² равняется 1,7 вес. %, а при 500°C и 300 кгс/см² — 2,78 вес. %.

Хлористый кальций. Данные о растворимости CaCl_2 в надкритическом водяном паре при температурах от 400 до 650°C и при давлениях 240, 280 и 300 кгс/см² изложены в работе [Стырикович М. А., Хохлов Л. К., 1957 г.]. Эта соль ведет себя подобно хлористому натрию, только абсолютная величина ее растворимости в водяном паре значительно ниже (рис. 33).

Минимум растворимости CaCl_2 при давлении 300 кгс/см² находится при 600°C и равен 3,8 мг/кг. Как и у NaCl , минимум растворимости CaCl_2 в паре смещается с ростом давления в сторону больших температур.

Фтористый литий. Растворимость LiF в надкритическом водяном паре изучали Г. С. Бус и Р. М. Бидцел. Они установили, что при температурах, превышающих критическую температуру воды, растворимость LiF в паре практически остается постоянной при плотности растворителя около 0,36 г/см³. При более высоких плотностях пара растворимость LiF увеличивается с температурой и уменьшается с ростом температуры при более низких плотностях (рис. 34, 35).



←
Рис. 32. Растворимость KCl в водяном паре в функции температуры и давления [Jasmund K., 1952 г.]

Рис. 33. Растворимость CaCl₂ в надкритическом водяном паре [Стырикович М. А., Хохлов Л. К., 1957 г.] в функции температуры и давления ↓

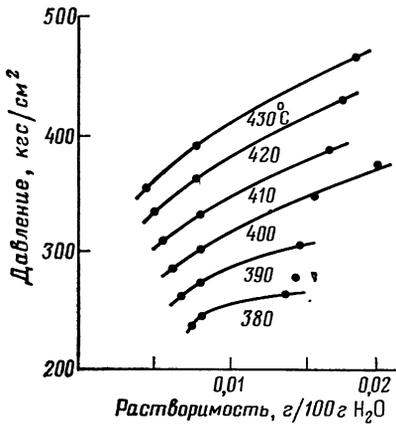
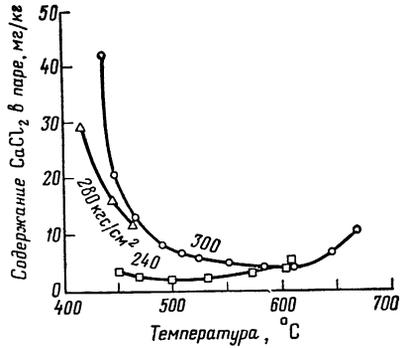


Рис. 34. Изотермы растворимости LiF в надкритическом водяном паре в функции давления [Booth H. S., Bidwell R. M., 1950 г.]

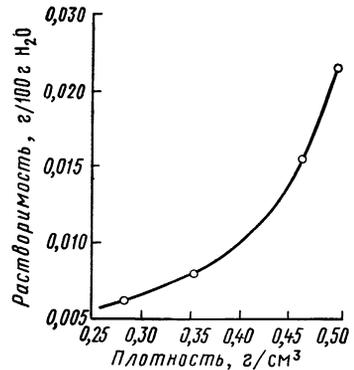


Рис. 35. Растворимость LiF в водяном паре при 400°C в функции плотности растворителя [Booth H. S., Bidwell R. M., 1950г.]

Строение растворов солей, хорошо растворяющихся в надкритическом водяном паре

Изучению строения растворов солей хорошо растворимых в надкритическом водяном паре, уделялось очень большое внимание. Было выяснено, что растворы солей в паре высших параметров проводят электрический ток. Это было впервые установлено А. Хагенбахом (1909 г.), а затем подтверждено П. С. Бусом, Р. М. Бидуелом, Е. У. Франком, Л. К. Хохловым, О. И. Мартыновой, [Booth H. S., Bidweel R. M., 1949 г.; Franck E. U., 1956 г.; Хохлов Л. К. 1957 г.; Мартынова О. И., 1964 г. и др.].

Электропроводность растворов таких солей, как NaCl и KCl, в надкритическом паре свидетельствует об их частичной диссоциации.

О степени диссоциации электролита судят по величине удельной или эквивалентной (молярной) электропроводности. Известно, что в жидких водных растворах удельное сопротивление растворов (r , Ом·см) при постоянной температуре с повышением концентрации электролита падает, а удельная электропроводность ($\kappa = \frac{1}{r}$) возрастает. Эквивалентная же электропроводность ($\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} = \kappa V^*$, см²/Ом·моль) с повышением концентрации электролита в растворе уменьшается.

Е. У. Франк (1964 г.) объяснял это тем, что при плотностях пара ниже 0,2 г/см³ KCl хотя уже достаточно растворим в паре, но еще мало или совсем не диссоциирован, т. е. проявляет свойства слабого электролита.

Крутой подъем электропроводности выше плотности 0,2 г/см³ показывает, что образование ионов сильно зависит от плотности. При плотностях пара 0,5—0,6 г/см³ диссоциация KCl на ионы уже значительная.

Следующее затем падение эквивалентной электропроводности объясняется понижением скорости ионов с ростом плотности раствора.

Предполагается, что диссоциация KCl в надкритическом паре происходит по уравнению



По расчетам Е. У. Франка (1961 г.) максимальное число (m) у нейтральных молекул KCl при плотностях раствора до 0,1 г/см³ равно 4. Если принять, что ионы K⁺ и Cl⁻ гидратированы примерно одинаково, то число гидратации ионов (r и s) при температуре от 400 до 750°C и при плотностях пара между 0,3 и 0,6 г/см³ равняется 6—7.

* V — объем раствора в 1 см³, в котором содержится 1 г-экв. (1 моль) электролита.

По данным об электропроводности растворов NaCl и KCl в надкритическом паре были рассчитаны константы диссоциации этих солей:

$$K = \frac{(a_M +)(a_A -)}{a_{MA}},$$

где a — активность катиона, аниона и нейтральной соли соответственно. При малом содержании соли в растворе активность заменялась концентрацией.

В табл. 43 и на рис. 36 приведены константы диссоциации (K) NaCl и KCl в надкритическом паре, а в табл. 44 соответствующие данные для растворов KOH в паре. Можно видеть, что при постоянной температуре константы диссоциации этих электролитов растут с увеличением плотности. При постоянной же плотности раствора константы диссоциации возрастают с увеличением температуры.

Константы диссоциации (K) NaCl и KCl в паре в одинаковых условиях (t, ρ, N) близки друг другу.

Таблица 43

Константы диссоциации NaCl (K)
в одномолярном растворе
в водяном паре
[Barnes H. Z., Ellis A. J., 1967]

Температура, °C	Плотность, г/см ³	lg K	Давление, кгс/см ²
388	0,29	-4,48	270
	0,32	-4,12	270
	0,34	-3,86	280
	0,36	-3,59	280
	0,38	-3,25	340
	0,40	-3,02	340
550	0,30	-4,94	680
	0,40	-3,45	880
	0,50	-2,50	1180
	0,60	-1,74	1640
	0,70	-0,99	2530

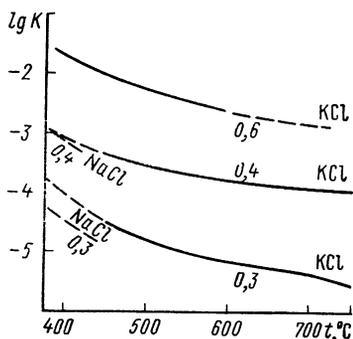


Рис. 36. Константы диссоциации (K) KCl и NaCl в паре с плотностью 0,3; 0,4; 0,6 г/см³ при различных температурах [Говоров И. Н., 1964]

Таблица 44

Константы диссоциации KOH (K) в одномолярном растворе
в водяном паре

Температура, °C	Плотность, г/см ³	lg K	Давление, кгс/см ²	Температура, °C	Плотность, г/см ³	lg K	Давление, кгс/см ²
400	0,3	-3,52	290	400	0,5	-2,27	380
500	0,3	-4,20	550	500	0,5	-2,42	910
600	0,3	-4,57	810	600	0,5	-3,58	1430
700	0,3	-4,89	—	700	0,5	-2,70	1970

Константы диссоциации КОН в паре выше, чем у NaCl и KCl. Приведенные данные свидетельствуют о том, что перечисленные электролиты в паре при температурах выше 375°C и плотностях пара ниже 0,5—0,6 г/см³ ведут себя как слабые электролиты. Е. У. Франк (1956 г.) определил, что в одномолярном растворе KCl в паре плотностью 0,4 г/см³ и при 750°C соль диссоциировала только на 1%. При более высоких давлениях константа диссоциации быстро увеличивается, но даже при высоких давлениях доля диссоциированной соли была менее 10%.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СЛАБО РАСТВОРЯЮЩИЕСЯ В ВОДЯНОМ ПАРЕ

К веществам, слабо растворяющимся в водяном паре, относятся: Na₂SO₄, BaSO₄, CaSO₄, PbSO₄, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, Ca(OH)₂, Fe₂O₃, Mg(OH)₂, SiO₂ и др.

Сравнение растворимости в паре различных соединений дано на рис. 37 и в табл. 45.

Таблица 45

Растворимость различных веществ в паре

[Morey G. W.,

Hesselgesser J. M., 1957 г.; Morey G. W., Chen W. T., 1956 г.]

Соединение	Температура, °C	Давление, кгс/см ²	Растворимость, вес. %	Соединение	Температура, °C	Давление, кгс/см ²	Растворимость, вес. %
NaCl	500	595	7,10	CaCO ₃	500	1000	0,094*
KCl	500	300	2,78	K ₂ CO ₃	425	272	0,069
BaSO ₄	500	1000	0,004	Na ₂ SO ₄	500	1050	0,430
CaSO ₄	500	1000	0,002	SiO ₂	500	1000	0,260
PbSO ₄	500	1000	0,011	SiO ₂	500	2000	0,499
				Fe ₂ O ₃	500	1000	0,009

* В паре содержалось около 7% CO₂.

Сульфат натрия. Растворимость Na₂SO₄ в паре при температурах 400—700°C и давлениях 220—380 кгс/см² изучалась М. А. Стыриковичем и Л. К. Хохловым (1957 г.). Было выяснено, что в интервале давлений от 200 до 300 кгс/см² и при температурах до 450°C влияние давления пара на растворимость в нем Na₂SO₄ значительно. Изобары растворимости этой соли до 460°C расходятся в виде веера, а при 460°C с повышением давления сливаются в одну прямую, полого поднимающуюся вверх с ростом температуры до 700°C (рис. 38). Минимум растворимости при давлениях от 220 до 300 кгс/см² находится при 460°C и составляет около 0,02 мг/кг.

Г. М. Morey отмечает, что не было никаких признаков того,

Рис. 37. Зависимость растворимости ряда веществ в водяном паре от температуры при давлении 300 кгс/см² [Стырикович М. А., Хохлов Л. К., 1957 г.]

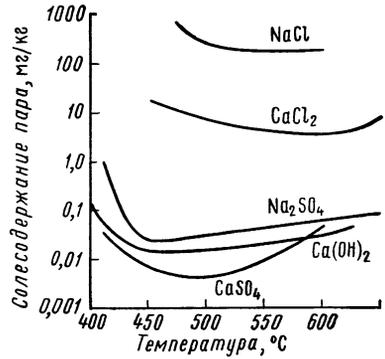
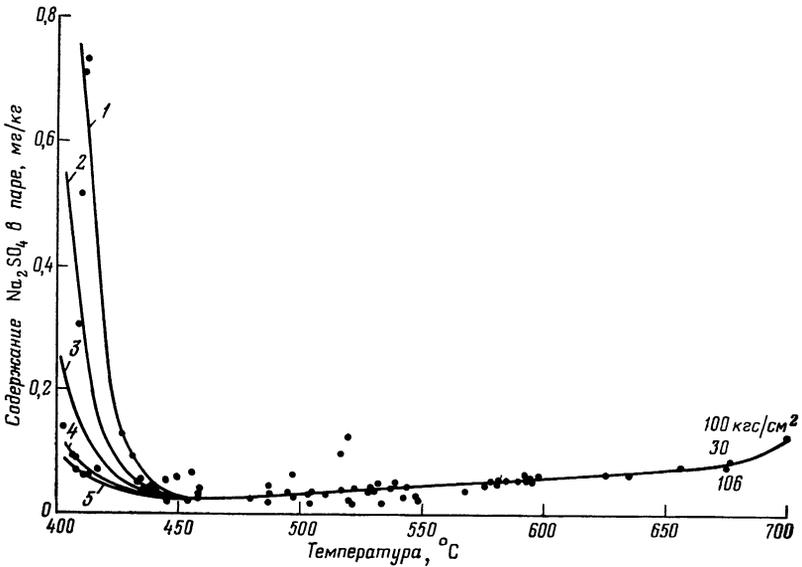


Рис. 38. Растворимость Na_2SO_4 в перегретом паре [Стырикович М. А., Хохлов Л. К., 1957 г.]

Давление, кгс/см²:
1 — 300, 2 — 280, 3 — 360, 4 — 240, 5 — 220



что в паре наблюдается разложение сульфата с образованием H_2SO_4 . Это относится и к раствору CaSO_4 в паре.

Сульфат кальция. Исследованию растворимости CaSO_4 в надкритическом водяном паре посвящены работы [Booth H. S., Bidwell R. M., 1950 г.; Morey G. W., Hesselgesser J. M., 1951; Стырикович М. А., Хохлов Л. К., 1957 г.; Blount C. W., Dickson F. W., 1969 г.].

По данным Г. В. Мори и Дж. М. Хесселгессера (1951 г.) растворимость CaSO_4 в паре при 500°C и 1020 кгс/см² составляет 0,002 вес. %. М. А. Стырикович и Л. К. Хохлов (1957 г.) изучили систему $\text{CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур от 400 до 600°C при давлениях от 220 до 300 кгс/см² (рис. 39).

В отличие от изобар растворимости Na_2SO_4 в паре, у которых

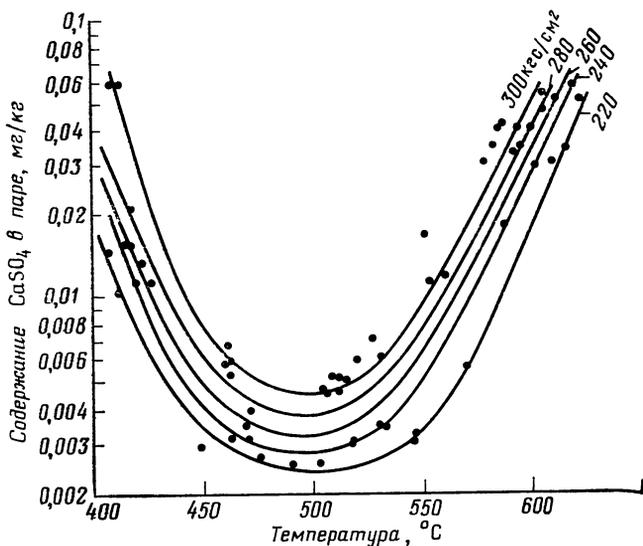


Рис. 39. Растворимость CaSO_4 в перегретом паре [Стырикович М. А., Хохлов Л. К., 1957 г.]

минимум растворимости в интервале давлений 220—300 кгс/см² соответствует 460°C, у CaSO_4 при тех же давлениях он находится при 500°C и равняется при 300 кгс/см² 0,0045 мг/кг. С ростом давления величина минимальной растворимости повышается.

В работе [Blount С. W., Dickson F. W., 1969] основное внимание было уделено изучению растворимости CaSO_4 в воде, а также в воде и надкритическом паре в присутствии NaCl . По наблюдениям этих авторов влияние температуры и давления на растворимость CaSO_4 противоположно. Температурный коэффициент отрицателен, а влияние давления на растворимость положительно. Авторы нашли, что в присутствии больших концентраций NaCl в паре растворимость в нем CaSO_4 сильно возрастает. Так, например, при 400°C и давлении 1020 кгс/см² и содержании 4 молей NaCl в 1 кг воды растворимость CaSO_4 равняется 0,268 вес. %, а при 500°C и 1020 кгс/см² — 0,294 вес. %.

Углекислый кальций. Растворимость CaCO_3 М. А. Стыриковичем и Л. К. Хохловым (1957 г.) была определена только при давлении 300 кгс/см² в интервале температур от 400 до 650°C. Минимальная растворимость этой соли, равная 0,0182 мг/кг, обнаружена при 465°C.

По данным Г. В. Мори (1957 г.) растворимость CaCO_3 в паре несколько выше, чем у CaSO_4 . Так, при 500°C и 1020 кгс/см² она составляет 0,012 вес. %. Независимое определение CO_2 в конденсате пара дало величину, эквивалентную CaO , указывающую на то, что CaCO_3 не был разложен в паре в указан-

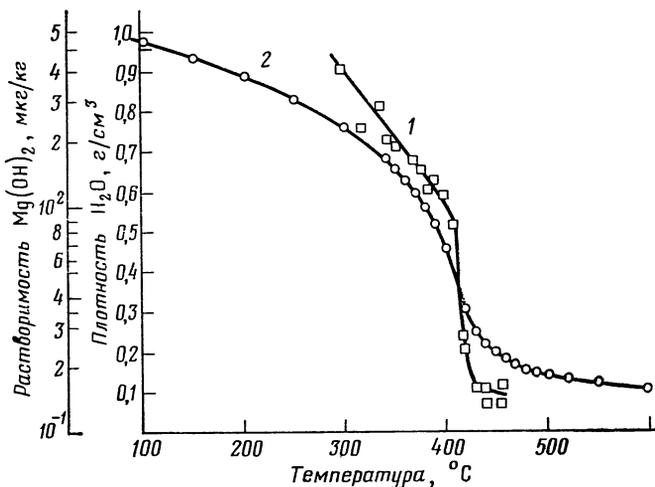
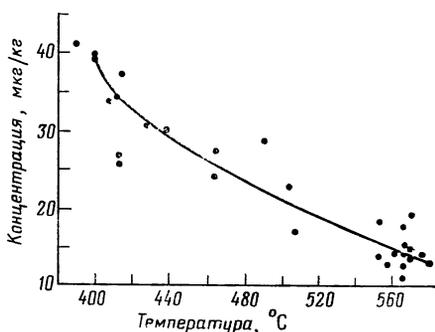


Рис. 40. Изобары растворимости (1) гидроокиси магния и плотности (2) воды при 350 кгс/см² [Мартынова О. И., Серов Е. И., Смирнов О. К., 1963 г.]

Рис. 41. Зависимость предельных концентраций железа в паре от температуры в интервале давлений 240—300 кгс/см² [Мартынова О. И., Серов Е. И., Смирнов О. К., 1963 г.]



ных условиях. При 300 кгс/см² минимальная величина растворимости, равная 0,0182 мг на 1 кг Н₂О, наблюдается при температуре около 465°С. При содержании в паре 7% углекислого газа растворимость СаСО₃ в паре при 500°С и 1020 кгс/см² увеличивается до 0,094 вес. %.

Г. Н. Алейников, Ю. В. Зенкевич, Г. В. Василенко (1968 г.) определили растворимость СаСО₃ в надкритическом паре разной плотности в связи с изучением уноса кальциевых соединений из котлов сверхкритического давления (табл. 46).

Оксиды и гидроокислы металлов

Общее представление о величинах растворимости ряда оксидов металлов в паре при 500°С и давлении около 1020 кгс/см² дано в табл. 47. Содержание СО₂ в паре увеличивает растворимость в нем ряда оксидов (табл. 48).

Зависимость растворимости CaCO_3 в надкритическом паре от плотности пара

Плотность пара, г/см ³	Растворимость, мг/кг H ₂ O	Плотность пара, г/см ³	Растворимость, мг/кг H ₂ O
0,180	0,081	0,480	0,454
0,310	0,164	0,580	2,73

Т а б л и ц а 47

Растворимость окислов металлов и кварца в водяном паре при температуре 500°C и давлении 1020 кгс/см² [Morey G. W., 1957 г.]

Соединение	Растворимость, части на млн.	Соединение	Растворимость, части на млн.
UO ₂	0,2	Ta ₂ O ₅	30
Al ₂ O ₃	1,8	Fe ₂ O ₃	90
SnO ₂	3,0	BeO	120
NiO	20,0	SiO ₂	2600
Nb ₂ O ₅	28,0	GeO ₂	8700

Т а б л и ц а 48

Растворимость окислов металлов и кварца в водяном паре, содержащем около 7% CO₂ при температуре 500°C и давлении 1020 кгс/см² [Morey G. W., 1957 г.]

Соединение	Растворимость, вес. %	
	без CO ₂	с CO ₂
Fe ₂ O ₃	0,0080	0,0230
NiO	0,0020	0,0043
SnO ₂	0,0002	0,0056
Кварц	2,6	1,9

Гидроокись магния. Определение растворимости Mg(OH)₂ в паре представляет интерес, так как это соединение является конечным продуктом высокотемпературного гидролиза практически любых соединений магния. Растворимость его в паре была изучена О. Н. Мартыновой, Е. И. Серовым и О. К. Смирновым (1963 г.) при температурах 240—460°C и давлениях 240—350 кгс/см². Полученные результаты представлены на рис. 40.

Изменение равновесной концентрации Mg(OH)₂ в водяном паре носит, примерно, такой же характер, как и изменение с температурой плотности пара при постоянном давлении.

Закись-окись железа (FeO·Fe₂O₃ — магнетит). О. И. Мартыновой, Е. И. Серовым и О. К. Смирновым (1963 г.) исследована также и растворимость Fe₃O₄ в надкритическом паре в интервале температур от 420 до 560°C, при давлениях 240 и 300 кгс/см². На основе их данных построена кривая растворимости (рис. 41), а усредненные значения растворимости Fe₃O₄ в надкритическом паре приведены ниже:

Температура пара, °С	390	410	425	440	465	508	568	570	580
Концентрация Fe в паре, мг/кг	41,5	35,7	32,0	30,0	26,1	21	15	15,1	12

Наблюдается отрицательная температурная зависимость растворимости окислов железа в надкритическом паре (как и у CaSO_4), этим поведением окислов железа в растворах в паре отличается от поведения в нем таких веществ, как окислы кремния и магнезия.

Наблюдается малая зависимость растворимости Fe_3O_4 в паре от давления. На основании полученных экспериментальных данных авторы вывели уравнение для подсчета растворимости Fe_3O_4 в паре (в моль/кг):

$$\lg C_{\text{пар}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,6 \lg \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{667}{t} - 7,15,$$

где ρ — плотность пара, t — его температура.

Система вода-окись кремния. Явление растворимости кварца в воде играет в ряде геологических и технических процессов большую роль, поэтому система $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ исследовалась особенно подробно в суб- и надкритической области.

Помимо кварца изучалась растворимость его аморфной модификации, а также кристобаллита.

Растворимость SiO_2 в перегретом паре была замечена еще в 1840 г. Дж. Джеффри (J. Jeffrey), который обнаружил коррозию силикатных кирпичей в перегретом паре. Растворенный SiO_2 осаждался из пара на более холодных поверхностях печи. По растворимости SiO_2 в надкритическом паре известны работы [Nieuwenburg van C. J., Blumendal H. V., 1930, 1934 гг.]. Ван Зон [Zon van P. M., 1935 г.] установил, что при 425°C растворимость SiO_2 в водяном паре при давлениях 365, 370, 400, 450 и 500 кгс/см² соответствует 80, 100, 160, 300 и 400 г/м³ H_2O . Позднее система $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ изучалась многими исследователями [Kennedy G. C., 1944, 1950, 1966 гг.; Morey G. W., Hesselgesser J. M., 1951 г.; Хитаров Н. И., 1952, 1956 гг.; Morey G. W. 1957; Franck E. U. 1956 г.; Kitahara S., 1960 г.; Anderson G. M., Burnham W., 1965, Holland H. D., 1967; Crerar D. A., Anderson G. M., 1971 и др.].

Г. С. Кеннеди определял растворимость SiO_2 в надкритическом паре статическим методом. Пластика пьезокварца нагревалась в закрытой бомбе, содержащей известное количество воды. Количество растворенного SiO_2 определялось по потере в весе пластинки или по изменению ее пьезосвойств.

Ряд авторов исследовал растворимость кварца в паре динамическим методом [Morey G. W., Hesselgesser J. M., 1951 г.; Хитаров Н. И., 1956 г.]. Надкритический пар, сжатый до давления опыта, пропускался с очень малой скоростью через автоклав с исследуемым веществом, в автоклаве поддерживались заданная температура и давление. Выходящий из автоклава пар охлаждался до комнатной температуры и в нем определялось содержание SiO_2 .

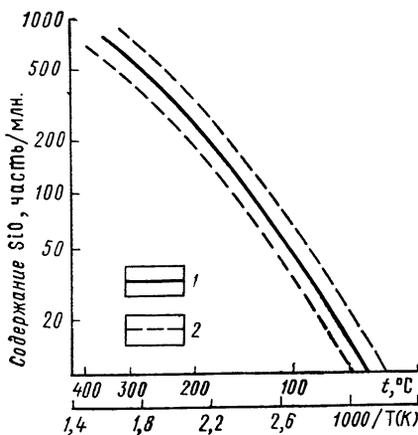
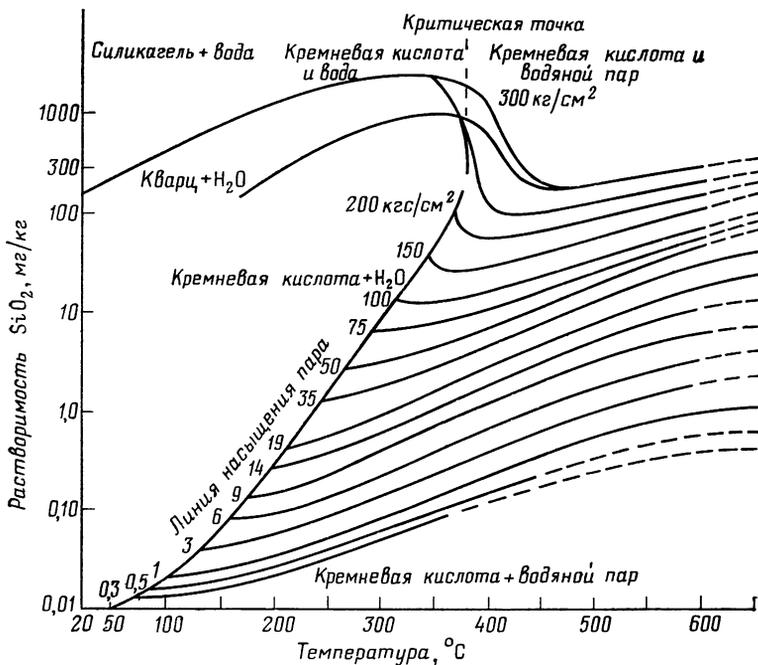


Рис. 42. Растворимость SiO_2 в воде [Czegear D. A., Anderson G. M., 1971]

Кривые: 1 — регрессии, 2 — 90%-ного предела растворимости

Рис. 43. Диаграмма растворимости SiO_2 в воде и надкритическом водяном паре [Heitmann H. G., 1974]



Данные ряда авторов по растворимости SiO_2 в воде при температурах до 350°C обобщены в работе [Czegear D. A., Anderson G. M., 1971] и представлены на рис. 42. Для расчета растворимости SiO_2 в воде авторы вывели уравнение

$$y_i = a + b x_i + c x_i^2,$$

где y_i — логарифм содержания SiO_2 в растворе (ppm)¹; $x_i = 1000/T$ К; $a = 3,3105$; $b = 0,25293$; $c = -0,32168$. Растворимость

SiO_2 в воде намного ниже растворимости в ней NaCl . На рис. 43 приведена диаграмма растворимости SiO_2 в воде и надкритическом паре при температурах до 600°C . Самая высокая растворимость силикагеля наблюдалась при 325°C и составляла 2300 мг/кг , самая низкая — $0,012 \text{ мг/кг}$ определена при 100°C и давлении $0,3 \text{ кгс/см}^2$.

Из рис. 43 видно, что растворимость кварца и силикагеля сначала увеличивается с ростом температуры, причем силикагель обнаруживает более высокую растворимость, чем кварц. Только вблизи критической температуры воды растворимость

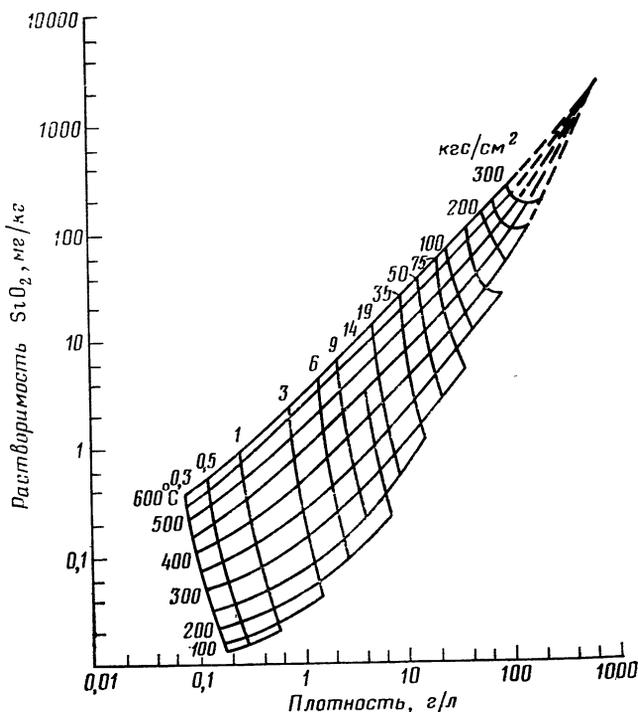


Рис. 44. Изотермы растворимости SiO_2 в паре различной плотности [Heitmann Н. G., 1974]

медленно падает из-за быстрого уменьшения плотности воды.

Кривые зависимости растворимости SiO_2 в воде и надкритическом водяном паре от его плотности (рис. 44) подтверждают ранее известную закономерность, что растворимость SiO_2 в надкритическом паре больше зависит от давления в системе и плотности пара, чем от температуры. Так как плотность уменьшается с увеличением температуры, то в конце концов может быть достигнута область, в которой увеличение растворимости,

¹ ррт — части на миллион.

вызываемое повышением температуры, будет погашено одновременным уменьшением плотности.

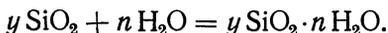
Ниже приводятся данные о растворимости кварца в паре в интервале более высоких давлений при 400°C [Хитаров Н. И., 1956 г].

Давление, кгс/см ²	1500	2000	2400	2800	3000	3500	4000
Содержание, мг/л	1920	2170	2446	2570	2615	2800	3032

На рис. 45 показаны изотермы растворимости кварца в паре в интервале высоких температур (500—900°C) и давлений до $9,2 \cdot 10^3$ кгс/см².

Кварц переходит в раствор в паре более энергично, чем полевые шпаты и растворяется в первую очередь. С этим обстоятельством связан ряд геохимических природных процессов.

Существенным выводом проведенных исследований является заключение об образовании кварцем в паре высоких параметров истинных, а не коллоидных растворов. Реакцию растворения кварца в воде и паре записывают в виде



Для воды y и n часто принимают за 1 и 2 соответственно.

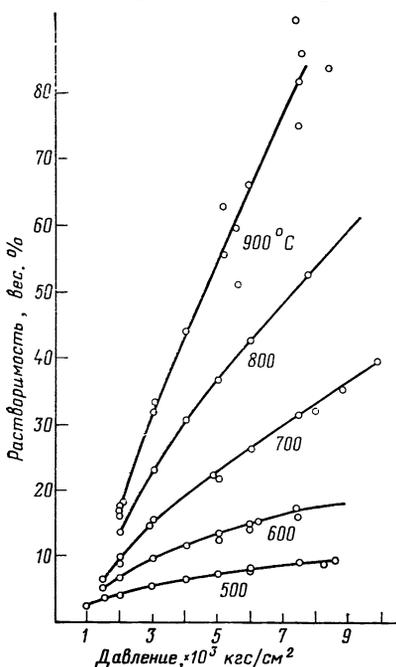


Рис. 45. Изотермы растворимости кварца в паре в интервале высоких давлений [Anderson G. M., Burnham C. W., 1965 г.]

При сохранении характерной тетраэдрической координации кремния только четыре кислородных атома могут быть непосредственно связаны с атомом кремния, т. е. наиболее вероятной формулой является $\text{Si}(\text{OH})_4$. Предполагают, что дополнительные молекулы воды, возможно, могут ассоциировать с комплексом только слабыми притяжения [Cregas D. A., Anderson G. M., 1971]. Однако существуют и другие представления о величине n . Х. Г. Вендленд и О. Глемсер [Wendland H. G., Glemser O. 1963] считают, что в зависимости от плотности водяного пара имеют место следующие реакции: $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_4$ при плотностях пара до $0,05 \text{ г/см}^3$; $2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$, при плотностях до $0,45 \text{ г/см}^3$; $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}(\text{OH})_2$, при плотностях выше $0,65 \text{ г/см}^3$

Растворы SiO_2 в надкритическом паре не обнаруживают никакой проводимости даже при высокой концентрации в них SiO_2 . Электропроводимость насыщенных растворов SiO_2 в паре при 600°C и 1530 кгс/см^2 лишь незначительно превышает проводимость чистой воды [Franck E. U., 1961 г.]. Это свидетельствует об отсутствии заряда на частичках $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В водных растворах при температурах до 300°C присутствие растворенных в воде солей, например NaCl , почти не влияет на растворимость в ней SiO_2 , а при 350°C она даже несколько падает с увеличением концентрации NaCl . Эти наблюдения были позднее подтверждены И. Г. Ганевым (1975 г.).

Однако в надкритическом паре растворимость SiO_2 в присутствии других соединений изменяется. В табл. 49 приведены данные Н. И. Хитарова (1956 г.), иллюстрирующие эту закономерность на примере ряда соединений, а в табл. 50 данные И. Г. Ганеева (1975 г.).

Из табл. 50 видно, что при температурах, превышающих 350°C , растворимость кварца растет с увеличением концентрации NaCl в паре. Эту закономерность И. Г. Ганеев, а также Г. Р. Колонин (1978 г.) объясняют увеличением щелочности, связанной с гидролизом NaCl в надкритическом паре.

В паре высоких параметров NaCl , KCl и HCl становятся слабыми электролитами, причем константа диссоциации HCl

Т а б л и ц а 49

Содержание SiO_2 при 400°C и 2000 кгс/см^2 , мг/л

Воздействующая среда			
H_2O	0,5 N NaOH	0,5N NaHCO_3	0,5N NaCl
2170	29000—35000	5000—5500	2070—2200

Т а б л и ц а 50

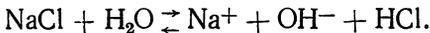
Растворимость SiO_2 в водных растворах при 1020 кгс/см^2 , г/л [Ганеев И. Г., 1975]

Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость в растворах			
	H_2O	1,5N NaCl	3,0N NaCl	4,5N NaCl
250	0,60	0,675	—	—
300	0,90	1,06	—	—
350	1,30	2,15	1,74	1,61
400	1,75	2,12	2,35	2,48
450	2,10	3,75	4,94	5,35
500	2,40	4,08	4,60	5,60

Растворимость кварца в воде и надкритическом паре
по четырем геотермобарам [Holland H. D., 1967]

Температура, °C	Растворимость, г SiO ₂ /1000 г раствора			
	Термический градиент, °C/км ²			
	35		100	
	Градиент давления, кгс/см ² ·км			
	100	300	100	300
15	0,006	0,006	0,006	0,006
100	0,060	0,064	0,055	0,062
200	0,38	0,40	0,29	0,31
300	0,81	1,3	0,76	0,91
400	1,91	2,8	0,79	1,8
500	3,2	6,9	0,72	3,5
600	5,1	15	0,76	6,0
700	10,2	29	1,20	11,0

на 1,5—2,0 порядка ниже, чем у NaCl и KCl [Barnes H. Z., Ellis A. I., 1970]. Реакция гидролиза следующая:



Щелочной характер раствора будет сохраняться до момента интенсивной ионизации HCl, который наступает при температурах ниже 400°C. В присутствии NaOH растворимость SiO₂ в паре сильно возрастает (см. табл. 50). Однако пока нет однозначных представлений относительно того, в виде какого соединения находится SiO₂ в паре в присутствии NaCl, NaOH и HCl.

Г. Д. Холланд [Holland H. D., 1967] сделал попытку рассчитать количество кварца, которое может отложиться во время прохождения его раствора в надкритическом паре и воде через жилу или трубчатую полость при различных перепадах давления.

Термический градиент для большинства гидротермальных месторождений Г. Д. Холланд принял в 35°C/км, а на глубине — 100°C/км. Градиент давления вблизи поверхности принимался равным гидростатическому, а на глубине — геостатическому. Для подсчетов автор использовал величины, лежащие между этими двумя пределами.

В колонке раствора плотностью 1 г/см³ увеличение давления составляет почти 100 кгс/см² на 1 км. В колонке пород с плотностью 3,0 г/см³ увеличение давления равно примерно 300 кгс/см² на 1 км.

На основании собственных и литературных данных Н. Д. Холланд построил таблицу (табл. 51), показывающую изменение содержания кварца в воде по четырем геотермобарам.

Из нее можно видеть, что растворимость кварца растет с

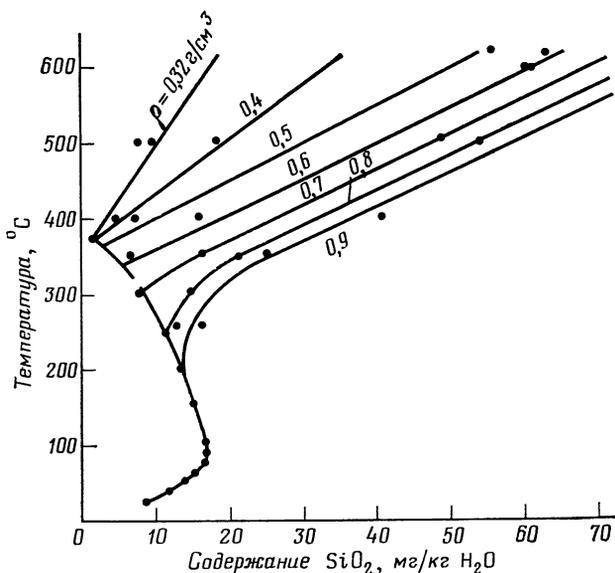


Рис. 46. Изохоры растворимости фтористого кальция в воде и паре [Strübel K., 1965 г.]

увеличением температуры вдоль трех из четырех геотермобар. Только при термическом градиенте 100°C/км и градиенте давления 100 кгс/см²·км наблюдается обратный ход растворимости между 400 и 600°C.

В большинстве жильных систем содержание кварца в растворе уменьшается на пути движения гидротермальных растворов. Можно ожидать, что наибольшее количество кварца будет выделено при высоких температурах. Между 700 и 600°C из 1 кг раствора может отложиться от 0,5 до 14 г кварца, а между 100 и 200°C только 0,2—0,3 г [Holland H. D., 1967].

Фтористый кальций (флюорит). По растворимости CaF₂ в надкритическом паре подобен кварцу, но в присутствии других солей он ведет себя иначе, так как в водных растворах CaF₂ частично ионизирован. Поэтому на его растворимость в паре сильно влияет присутствие других электролитов. Растворимость CaF₂ в надкритическом паре увеличивается с ростом давления (рис. 46).

Растворимость ртути в различных газах и надкритическом водяном паре

На растворимость ртути в сжатых газах впервые обратили внимание в связи с оценкой точности p — V — t соотношений у газов при высоких температурах и давлениях на установках, в кото-

рых газ сжимался ртутью. Ранее считали, что количество ртути в газовой фазе будет таким же, как и в отсутствие газа при той же температуре. Последующие измерения показали, что это не так. В системе ртуть—*n*-бутан при 215°C и 220 кгс/см² количество ртути в газе было в 3,7 раза больше, чем в чистом паре при той же температуре [Rowlinson J. S., Richardson M. J., 1959 г.].

Растворимость ртути в сжатых газах и надкритическом водяном паре изучалась рядом советских и зарубежных исследователей.

Система Hg — надкритический пар представляла для геологов и геохимиков большой интерес в связи с обсуждением вопроса об источниках ртути в ртутных месторождениях. Проблема эта в настоящее время изучена еще недостаточно. Высказывались различные гипотезы происхождения ртутных месторождений: ювенильно-магматическая, гипотеза осадочного образования в морских бассейнах и осадочно-метаморфическая. Детальный анализ этих гипотез и их оценка даны в книге [Сауков А. А., Айдинян Н. Х., Озерова Н. А., 1972].

Наибольшее внимание геологов привлекает первая гипотеза в связи с тем, что большинство ртутных месторождений в различных ртутных провинциях приурочено к зонам глубоких региональных разломов. Предполагается, что первоисточником ртути является вещество мантии, при дегазации которой ртуть выносится вместе с водяным паром в верхнюю часть земной коры [Кузнецов В. А., Оболенский А. А., 1970; Федорчук В. П., 1958, 1976]. В пользу единого источника ртути свидетельствует также большое постоянство минерального состава ртутных руд в различных участках весьма протяженных поясов, не обнаруживающего зависимости от локальной геологической обстановки [Кузнецов В. А., Оболенский А. А., 1970]. Еще одним аргументом в пользу этой гипотезы является относительно высокое содержание ртути в лавах современных действующих вулканов, которые еще мало затронуты позднейшими преобразованиями [Озерова Н. А., Унанова О. Г., 1965].

Высказывались различные гипотезы о механизме переноса ртути от ее источника в месторождение. Описание их и анализ даны в работах [Сауков А. А., Айдинян Н. Х.; 1970; Озерова Н. А., Балицкого В. С., Комова В. В., 1971 г. и др.]. В настоящей книге внимание уделяется лишь переносу ртути в газовой фазе, который наиболее вероятен, если за источник ртути принять мантийное вещество. Поскольку известно, что среди летучих продуктов, выделяющихся при застывании магмы, наибольшее количество приходится на водяные пары, то предполагается, что перенос значительной части ртути осуществляется перегретыми парами воды [Федорчук В. П., 1976]. В связи с этим представляют интерес экспериментальные данные по ра-

створимости ртути в воде и в надкритическом водяном паре (табл. 52).

Данные таблицы показывают, что растворимость как в воде, так и в паре сильно увеличивается с температурой и несколько уменьшается с увеличением давления. В исследованном интервале температур содержание ртути (в вес. %) в растворах изменяется от $0,028 \div 0,019$ до $2,19 \div 1,5333$ при изменении давления от 500 до 1000 кгс/см².

На рис. 47 приведены изотермы растворимости ртути в воде и паре при различных давлениях.

На возможность значительного переноса ртути в смеси с паром указывают результаты перегонки ее с водяным паром [Гаврилов А. И., 1962 г.]. Найдено, что в потоке водяного пара ртуть начинает кипеть при 100°C ($t_{кип}$ ртути при нормальных условиях равна 357°C). Наряду с переносом ртути паром возможна и миграция ртути в виде ее паров [Вернадский В. И., 1955 г.]. К такому предположению приводит высокое давление насыщенного пара ртути. Ртуть сильно испаряется даже при комнатной температуре. На рис. 48 представлена кривая давления насыщенного пара ртути, построенная нами по данным Н. Б. Кивил [Keevil N.V., 1942 г.]. Этот исследователь определял давление насыщенного пара над водяным насыщенным раствором NaCl в широком диапазоне давлений и температур. Давление в системе создавалось введением в сосуд, где находилась исследуемая система, ртути. Таким образом, равновесие

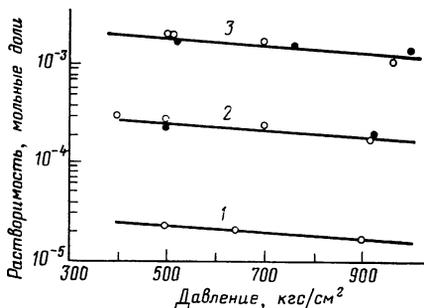


Рис. 47. Растворимость ртути в воде как функция давления при 300°C (1), 400°C (2) и 500°C (3) [Сорокин И. П., 1973]

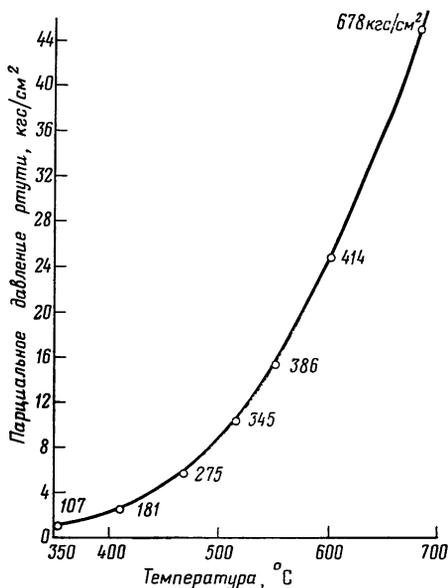


Рис. 48. Зависимость парциального давления ртути в системе H₂O—Hg от температуры при разных давлениях системы [Keevil N. V., 1942]

Растворимость ртути в воде и в надкритическом водяном паре, мольные доли [И. П. Сорокин, 1973]

Температура, °С	Давление, кгс/см ²	Растворимость Hg	Температура, °С	Давление, кгс/см ²	Растворимость Hg
300	500	$2,53 \cdot 10^{-5}$	400	1000	$1,85 \cdot 10^{-4}$
300	750	$2,08 \cdot 10^{-5}$	500	500	$2,01 \cdot 10^{-3}$
300	1000	$1,71 \cdot 10^{-5}$	500	750	$1,68 \cdot 10^{-3}$
400	500	$2,72 \cdot 10^{-4}$	500	1000	$1,40 \cdot 10^{-3}$
400	750	$2,23 \cdot 10^{-4}$			

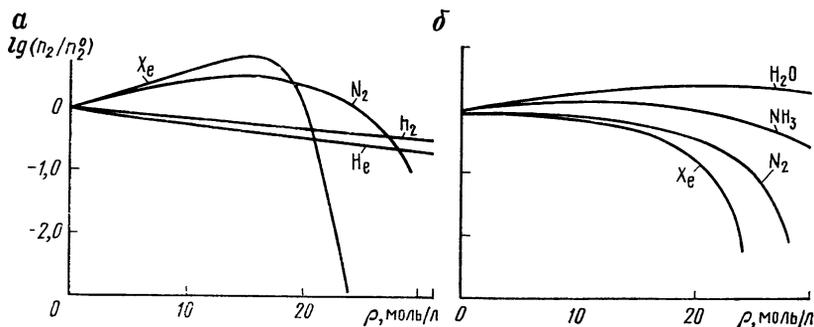


Рис. 49. Зависимость растворимости ртути в сжатых газах от плотности среды при 50°C (а) и при 400°C (б) [Haar L., Sengers J. J., 1970].

Число молей ртути в единице объема в состоянии насыщения: n_2^0 — при атмосферном давлении и заданной температуре, n_2 — при разных давлениях.

между жидкой и газовой фазами фактически достигалось в системе Hg—H₂O—NaCl.

Парциальное давление паров ртути в газовой фазе над раствором рассчитывалось с учетом эффекта Пойтинга. Отмечается резкое возрастание давления паров ртути с температурой и общим давлением в системе.

Дж. С. Стрийленд, А. Дж. Нэнэси [Strijland J. C., Nanasy A. J., 1959 г.] определили плотность насыщенного пара ртути в присутствии других газов при высоких давлениях. Они нашли, что в присутствии азота и аргона количество ртути в 1 см³ газовой фазы возрастает, а в присутствии водорода и гелия падает.

На рис. 49 показана зависимость растворимости ртути в сжатых газах от плотности среды. Для большинства газов растворимость в них ртути с повышением давления падает. Исключение составляет водяной пар.

В последние годы опубликован ряд работ с материалами о содержании ртути в углеводородных системах в газах газовых и газоконденсатных месторождений Днепровско-Донецкой впа-

Содержание ртути в газах некоторых газовых и газоконденсатных месторождениях СССР

Месторождение	Номер скважины	Интервал перфорации, м	Возраст вмещающих пород	Содержание ртути, г/м ³
Шебелинское	102	1552—1666	Ps	$1,3 \cdot 10^{-6}$
То же	356	2105—2392	C ₃	$1,2 \cdot 10^{-6}$
»	237	2092—2340	C ₃	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Пролетарское	77	2296—2337	C ₁ —C ₂ (Б-1; Б-3; Н-3)	$9,0 \cdot 10^{-7}$
То же	81	1858—1835	C ₂ (Б-9)	$9,0 \cdot 10^{-7}$
Машевское	21	3414—3417	C ₃ (К ₃)	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Ровнинское	9	3754—3749	J ₂ (пласт II)	
	14	3755—3761	J ₂ (пласт II)	$5,9 \cdot 10^{-6}$
Степное	15	3572—3575	J ₂ (пласт II)	$2,7 \cdot 10^{-7}$
То же	17	3600—3603	J ₂ (пласт II)	

дины, Предкавказья (Ставропольский свод), Средней Азии (Учкыр), а также в газах продуктивных горизонтов верхнего палеозоя Северо-Западной Европы, Голландии, ФРГ и ГДР [Morrison J., 1972 г.; «Ртуть...», 1974]. В газах крупного газового месторождения Европы — Гронингена (Нидерланды) содержание ртути составляет 0,18 мг в 1 м³ газа. Подсчеты, проведенные с учетом запасов газа в этом месторождении, показали, что в нем имеется 340 т ртути.

В табл. 53 приведены данные Л. М. Зорькина, Е. В. Стадника, Г. А. Юрина (1974 г.) о содержании ртути в ряде газовых и газоконденсатных месторождений СССР.

В настоящее время нет единого мнения об источниках ртути в углеводородных газах.

Ряд исследователей считает, что рудоносность газов обусловлена приуроченностью их месторождений к глубинным структурам земли. Это относится к провинциям ртутного металлогенического профиля и к молодым тектонически активным зонам [«О ртути...», 1974]. При этом в качестве примеров приводятся газовые месторождения Днепровско-Донецкой впадины и газовая провинция Центральной Европы, приуроченные к системе нарушений, разделяющих докембрийский и палеозойский фундамент платформ.

По другим представлениям поступление паров ртути в залежи происходит путем «вымывания» ртути из осадочных пород и каустобиолитов углеводородными газами [Зорькин Л. М., Стадник Е. В., Юрин Г. А., 1974 г.; «Ртуть...», 1974].

Содержание ртути в осадочных породах колеблется от $n \cdot 10^{-4}$ до $n \cdot 10^{-6}$ при среднем значении $3,3 \cdot 10^{-5}\%$. Концентрация ртути в каменных углях Донецкого и Кузнецкого бассейнов составляет $n \cdot 10^{-5}\%$. Угли хорошо адсорбируют газовые компоненты, в том числе пары ртути.

Предполагается, что углеводородные газы, образующиеся при метаморфизме углей, уносят с собой при латеральной миграции и пары ртути. Полагая, что газы газовых месторождений, расположенных в восточной части Днепровско-Донецкой впадины (Шебелинское, Сливаковское) являются угольными по происхождению, содержание ртути в них объясняют близостью Донбасса, характеризующегося региональной ртутоносностью.

Одной из возможных причин появления ртути в газах Гринингенского месторождения (по мнению В. В. Глушко, К. Гольдбехера и др.) является процесс регионального метаморфизма каменного угля верхнего карбона, обогащенного ртутью, имеющей глубинное происхождение. Совпадение температурных условий, при которых могли происходить преобразование угольной органики в углеводородные газы и эмиграция ртути в парообразное состояние, привело к их одновременному поступлению в коллекторы.

Растворимость минералов и компонентов изверженных пород в надкритическом водяном паре

В связи с решением ряда вопросов генезиса рудных и нерудных месторождений пневматолитового и гидротермального происхождения многими исследователями была изучена растворимость в надкритическом паре различных рудных и нерудных минералов. Кроме того, большое внимание было уделено исследованию взаимодействия водяного пара высоких параметров с кислыми и основными силикатными расплавами. Изучению этих вопросов посвящены работы [Хитаров Н. И., 1956, 1958, 1959 г., 1961 г., 1963 г., 1967; Morey G. M., Hesselgesser J. M., 1951; Orville P. M., 1963; Currie K. L., 1968; Adams J. B., 1968; Barnes H. L., Czamanske G. K., 1967; Burnham C. W., 1967 и др.].

Растворимость альбита и микроклина в водяном паре при 500°C и ряде давлений была изучена статическим методом [Morey G., Hesselgesser J., 1951 г.]. Растворимость этих минералов оказалась примерно одинаковой. Количество альбита, растворившегося в паре, изменялось при увеличении давления от 408 до 2040 кгс/см² от 0,0062 до 0,2675 вес. %. Растворимость микроклина при 500°C и 2040 кгс/см² составила 0,2480 вес. %.

Более подробно растворимость альбита была изучена динамическим методом при температурах 400—600°C и давлениях от 765 до 3560 кгс/см² в работе [Currie K. L., 1968]. Исследованный образец плагиоклаза состоял из 97,5% альбита (NaAlSi₃O₈), 1,1% анортита (CaAl₂Si₂O₈) и 1,4% ортоклаза (KAlSi₃O₈). Химический состав образца; SiO₂ — 68%, Al₂O₃ — 19,8%, Fe₂O₃ — 0,09%, CaO — 0,22%, Mg — 0,04%, Na₂O — 11,42%, K₂O — 0,32% и H₂O — 0,03%.

В растворе определялось содержание Si, Al, Na, K, Ca, Fe,

Растворимость альбита в надкритическом паре,
части на млн. [Currie K., 1968]

Давление, кгс/см ²	Растворимость				рН	Растворимость				рН
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na	K		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na	K	
	Температура 400°C					Температура 600°C				
760	369	90	79	0,3	9,78	291	11	15	3,4	9,07
1530	778	185	140	1,1	10,05	1140	159	134	5,0	10,00
2040	1017	230	170	1,6	10,12	2065	281	230	5,3	10,25
2550	1223	279	218	2,0	10,23	2760	400	319	6,6	10,40

а также величина рН раствора. Точность определения содержания Na и Al в паре составляла 10 и 5% соответственно. Свежие растворы были умеренно щелочными, но рН раствора медленно понижалось со временем до 7,8. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 54.

Наиболее характерной чертой растворимости альбита в паре в указанных условиях оказалась нестехиометричность состава растворов составу исходного образца, а также различия в поведении Si, Na и Al. Степень и характер отклонения от стехиометричности изменялись с температурой и давлением. Анализ исходного плаггиоклаза и продукта, оставшегося после растворения, показал, что компоненты альбита ушли в раствор, так как в твердой фазе остался только стехиометричный анортит. Полученные растворы были прозрачны и бесцветны и обнаруживали большую стойкость при хранении их при комнатной температуре без доступа воздуха. Максимальное количество компонентов альбита, найденное в растворах, соответствовало 2% по весу. Величина рН растворов показывала, что Na в них находится в основном в ионной форме, CaO в растворах не был обнаружен. Этот факт подтверждает ранее сделанные качественные наблюдения [Currie K. L., 1968] о том, что натрий предпочтительно вымывается из плаггиоклаза надкритическим водяным паром.

Если бы стехиометричность альбита при растворении в паре сохранялась, то отношение SiO₂/Al₂O₃ равнялось бы 0,34, а SiO₂/Na — 7,83. В растворах же отношение SiO₂/Al₂O₃ во всех опытах было >3,47, а отношение SiO₂/Na изменялось от 4,57 до 19 и, как правило, увеличивалось с температурой. Ниже 550°C натрий присутствовал в избытке по сравнению с его содержанием в альбите, а при температурах выше 550°C — в значительном недостатке.

Из данных табл. 54 видна резкая зависимость растворимости компонентов альбита в паре от давления: наибольшая у SiO₂, несколько более слабая у Al₂O₃ и еще более слабая у Na.

Приведенные выше материалы позволяют сделать заключение, что при движении пара, находящегося в контакте с альбитом, будет происходить изменение состава растворов, степень которого будет зависеть от массы прошедшего пара, его температуры и давления.

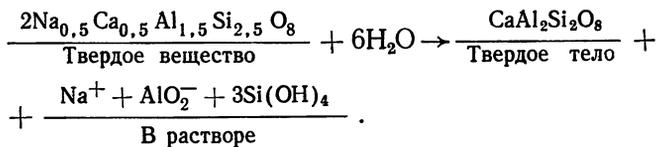
Растворимость плагиоклаза в водяном паре при температурах 500—800°C и давлении 2040 кгс/см² рассмотрена в работе [Adams J. B., 1968], в которой особое внимание уделено минералогическим изменениям, наблюдающимся под воздействием пара на промежуточные члены ряда плагиоклаза, а также обсуждению механизма растворения.

Определение растворимости плагиоклаза было проведено по методу С. М. Андерсена и С. В. Барнхэма [Anderson G. M., Burnham C. W., 1965]. Известное количество образца и воды запаивали в золотой капсуле и выдерживали при температуре и давлении опыта в течение времени до 460 ч. Растворимость устанавливалась по потере в весе образца. Растворимость чистого альбита при 700°C и давлении 2040 кгс/см² оказалась примерно в 3 раза выше, чем у анортита (0,3±0,3% и 0,09±±0,03% соответственно).

При изучении растворимости промежуточных плагиоклазов (олигоклаза, андезита и лабрадорита) выяснилось, что их растворимость не конгруэнтна по отношению к исходному образцу. Альбитные компоненты растворялись, предпочтительно оставляя анортит в виде твердой фазы. Растворение происходило настолько селективно, что анортитовый остаток представлял собой псевдоморфоз исходного плагиоклаза, сохраняя детали очертания зерен. Оставшийся псевдоморфоз плагиоклаза был пронизан дырочками и имел сложную систему сообщающихся между собою каналов.

Анортит растворялся в том случае, если раствор был недонасыщен компонентами альбита. В присутствии альбита растворимость анортита была уменьшена до 0,02%. Понижение же растворимости альбита в присутствии анортита не наблюдалось.

Реакция растворения плагиоклаза в паре представляется по [Adams J. B., 1968] в следующем виде:



Высказывались предположения о возможных механизмах удаления альбита из плагиоклаза без разрушения его видимой исходной структуры. Предполагалось, что если плагиоклаз состоит из мозаики натриевого и кальциевого полевого шпата, каждый из которых занимает отдельные участки в решетке минерала,

размером в несколько единич-ных ячеек, то возможно раство-рять натриевые участки, не разрушая участков, занятых анортитом. Но оказалось, что это не так. Образцы плагиоклаза, гомогенизированные на-гревом при 1000°C в течение недели, обнаружили ту же се-лективную растворимость. Бы-ло высказано мнение, что альбитовый компонент плаги-оклаза мигрирует ион за ионом к поверхности кристалла через фиксированную, но гибкую ре-шетку кристалла. Этому пред-положению противоречат ма-лые скорости диффузии ионов в кристаллах. Более вероятно, что преимущественное раство-рение альбита из плагиоклаза связано с резко различной ра-створимостью альбита и анортита в надкритическом водяном паре. Присутствие компонентов альбита увеличивает активность Al_2O_3 и SiO_2 в растворе, подавляя растворимость анортита.

Взаимодействие лабрадора с надкритическим паром в ин-тервале температур $400\div 600^{\circ}\text{C}$ и давлении 2000 кгс/см^2 было изучено Н. И. Хитаровым (1961 г.). На рис. 50 представлено изменение состава растворов, возникающее в результате взаи-модействия лабрадора с водой при разных температурах, по содержанию главных компонентов. Можно видеть сильное обо-гащение газовой фазы кремнекислотой. Растворимость Na_2O и Al_2O_3 была примерно одинаковой. Наименьшая растворимость наблюдается у CaO .

Установлено, что содержание кремнекислоты в водяном па-ре, сосуществующем с форстеритом (Mg_2SO_4) и энстатитом (MgSiO_3) при 1280°C и $15,3\text{ кгс/см}^2$, составляет 18% и увели-чивается приблизительно до 22% при 1310°C и достигает мак-симума при 1815°C [Nakatsuma Y., Kushiro J., 1973]. Водяной пар, сосуществующий только с энстатитом, может содержать около 40% кремнекислоты.

По мнению этих авторов, вода, проникающая снизу вверх че-рез перидотит верхней мантии, может растворять около 20% кремнекислоты (наряду с ограниченным количеством других окислов), обогащая таким образом земную кору кремнекислотой за счет мантии. По мере уменьшения давления, вероятно, должно понижаться количество кремнекислоты в газовой фазе, сосущест-вующей с оливином и ортопироксеном. Поднимающаяся из ман-

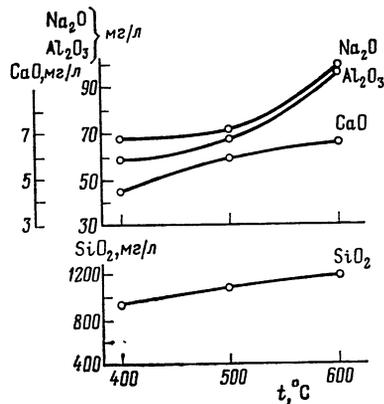


Рис. 50. Изменение с температу-рой содержания главных компо-нентов раствора, образующего при взаимодействии лабрадора с паром при 2000 кгс/см^2 [Хитаров Н. И., 1961 г.]

Состав минеральной части гранитов, растворяющихся в паре

Компоненты	Гранит, биотит — роговообманковый			
	Состав исходного гранита, вес. %	Состав минеральной части конденсата при		
		400°C, 800 кгс/см ²	400°C, 3500 кгс/см ²	650°C, 3000 кгс/см ²
SiO ₂	74,4	88,4	89,0	92,3
Al ₂ O ₃	13,3	4,7	2,5	5,9
Fe ₂ O ₃ +FeO	2,0	0,3	0,1	—
Ca	1,9	1,4	0,8	0,1
Na ₂ O	3,2	2,3	3,1	0,6
K ₂ O	5,2	2,9	4,5	1,1

тии богатая водой газовая фаза может обусловить относительное обогащение энстатитом (сравнительно с оливином) верхних горизонтов, т. е. вызвать дифференциацию первично однородной магмы. Процесс этот может, однако, тормозиться в присутствии CO₂ или H₂, снижающих растворимость кремнекислоты в газовой фазе. Определением состава растворов в надкритическом паре, находящихся в равновесии с гранитными расплавами, занимались как советские, так и зарубежные исследователи [Хитаров Н. И., 1958 г.; Хитаров Н. И., Арутюнов Н. А., Лебедев Л. А., 1967 г.; J. B. Adams, 1964 г., Killing J. A., Burnham C. W., 1972; Holland H. D., 1972 и др].

Взаимодействие гранитных пород с паром при температуре 660°C, близкой к началу их плавления, и давлении 3000 кгс/см² было изучено Н. И. Хитаровым (1958 г.). Было найдено, что состав силикатных компонентов в паровой фазе резко смещен в сторону SiO₂ (табл. 55).

Содержание SiO₂ в растворе всегда превосходит стехиометрические отношения в исходной породе. И. Б. Адамс (1964 г.), изучая выщелачивание природных гранитов паром при высокой температуре, также нашел, что их растворение в высшей степени селективно.

Н. И. Хитаров, Н. А. Арутюнов и Л. А. Лебедев (1967 г.) исследовали также распределение молибдена между гранитным расплавом и равновесной паровой фазой при температурах до 1200°C и давлениях 1000—3000 кгс/см². Была обнаружена четкая зависимость коэффициента распределения (K_p^*) молибдена от состава породы и температуры. Давление почти не сказывалось на величине этого коэффициента.

У гранита, обогащенного хлором, коэффициент распределения молибдена был в несколько раз выше, чем в гранитах, бедных хлором. Пределы содержания молибдена в газовой фазе

составляют в исследованном интервале температур и давлений от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $3,2 \cdot 10^{-3}$ г/л.

В работе [Gammon J. B., Boresik M., Holland H. D., 1969; Holland H. D., 1972] экспериментально определено распределение ряда элементов (Na, K, Ca, Mn, Zn, Mg) между расплавами гранитного состава и равновесным водяным паром, содержащим различные количества хлоридов. Оказалось, что распределение Na и K между водяным паром и расплавом гранитного состава подчиняется простым закономерностям. Отношение концентраций Na и K в водной фазе и в соответствующем силикатном расплаве ($K'_{K,Na}$) описывается уравнением

$$K'_{K, Na} = \frac{m_{K,Na}^b / m_{Na}^b}{m_{K,Na}^c / m_{Na}^c},$$

т. е. отношение концентрации K и Na в водной фазе пропорционально отношению K и Na в силикатной фазе. Здесь m^b и m^c обозначают концентрацию элемента в водной и силикатной фазах в молях/кг. При температурах 770—880°C и давлениях 1430—2440 кгс/см² и при содержании хлоридов в водной фазе от 0,2 до 4,2 моль/кг $K'_{K,Na} = 0,74 \pm 0,06$.

Те же исследователи нашли, что отношение концентраций двухвалентных катионов Ca, Mg, Mn и Zn в водной фазе к их равновесной концентрации в силикатной фазе не является линейным по отношению к содержанию их хлоридов в водной фазе. Для каждого из этих катионов коэффициент распределения увеличивается быстрее, чем в первой степени от m_{Cl}^b . На рис. 51 приведена эта зависимость для коэффициента распределения Zn.

Обращает на себя внимание резкая разница в абсолютных значениях коэффициента распределения Ca и Zn. При изменении содержания хлоридов в водной фазе от 2,0 до 4,0 моль/кг коэффициент распределения Ca изменяется от 0,3 до 1,25, а коэффициент распределения Zn от 7,5 до 32,5. Коэффициент распределения Mn увеличивается в этих условиях от 5,5 до 22,0, а Mg от 0,13 до 0,53. Отсюда следует, что водная фаза наиболее сильно обогащается Zn и Mn, а Mg удерживается в силикатном расплаве. Ca занимает в этом отношении промежуточное положение.

Распределение иона Cl между силикатными расплавами и водяным паром, в котором были растворены хлориды Na и K, исследовали Дж. А. Киллинг и С. В. Барнхэм [Killing J. A., Burnham C. W., 1972]. Опыты проводились с расплавами, соответствующими по своему составу кварцмонциониту, грандиори-

* Коэффициент распределения Mo представляет собой отношение концентрации вещества в расплаве к его концентрации в равновесном паре.

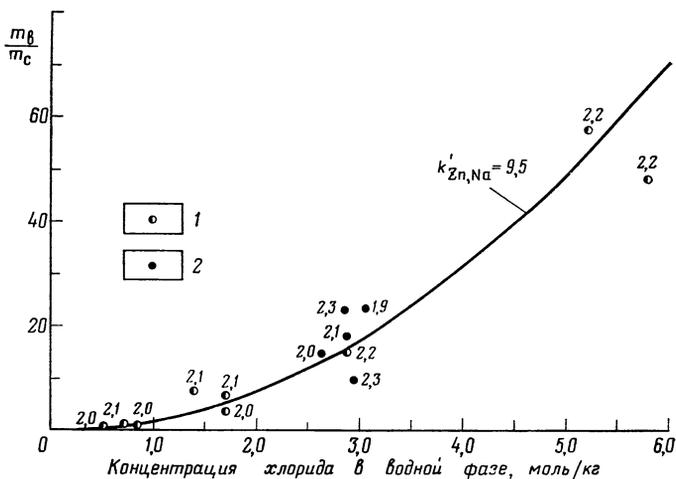


Рис. 51. Отношение концентрации Zn в водной фазе (m_a) к его концентрации в силикатной фазе (m_c) в функции содержания хлорида в водной фазе [Holland H. D., 1972]

Продолжительность опыта: 1—2—7 дней, 2—>7 дней (цифры около экспериментальных точек относятся к давлению воды, 10^5 кгс/см²).

$k'_{Zn, Na}$ — коэффициент распределения Zn и Na между гранитным расплавом и водной фазой

ту, граниту и трондjemиту при температурах 700—750°C и давлении от 2040 до 8150 кгс/см². Распределение характеризовалось коэффициентом $K_p^{Cl^-}$, представляющим собой отношение моляльности¹ хлорида в силикатном расплаве к моляльности хлорида в сосуществующей водной фазе при данных температуре и давлении. При температурах 700—750°C $K_p^{Cl^-}$ уменьшался от 0,023 при 2040 кгс/см² до 0,012 при 6120 кгс/см² и затем резко возрастал до 0,077 при 8150 кгс/см². Но даже и при 8150 кгс/см² моляльность хлоридов в водной фазе была примерно в 10 раз больше, чем в расплаве. Не наблюдалось зависимости коэффициента распределения от исходного материала.

Н. И. Хитаровым было изучено взаимодействие водяного пара при температуре 450°C и давлении 600 кгс/см² с оливковым базальтом (1958 г.). В состав его входили (в вес. %): SiO₂ — 50,10; TiO₂ — 1,03; Al₂O₃ — 19,99; Fe₂O₃ — 4,19; FeO — 5,02; MnO — 0,25; CaO — 8,58; Mg — 5,98; Na₂O — 2,84; K₂O — 1,52 и H₂O — 0,21.

Взаимодействие воды с базальтом осуществлялось в горизонтальном реакторе, помещенном в печь, при температуре и давлении опыта. Пар проходил через полость реактора при по-

¹ Число молей вещества на 1000 г породы или 1000 г воды.

Взаимодействие базальта с паром при 450°C и 600 кгс/см²
[Хитаров Н. И., 1958]

Компоненты	Состав исходного базальта, %	Состав раствора		Компоненты	Состав исходного базальта, %	Состав раствора	
		в первые 20 ч	в последние 40 ч			в первые 20 ч	в последние 40 ч
SiO ₂	57,4	96,0	61,5	CaO	9,8	0,1	0,5
Al ₂ O ₃	22,9	2,3	26,0	Na ₂ O	3,3	0,4	9,4
Fe ₂ O ₃	4,9	0,4	1,6	K ₂ O	1,7	0,8	1,0

стоянной скорости, взаимодействовал с кусочками базальта размером 3—5 мм и, пройдя у выхода из реактора через холодильник, собирался в виде конденсата. Пар пропускался непрерывно в течение 140 ч. С первых же часов взаимодействия водяного пара с базальтом отмечалось появление слабокислого раствора со значительным содержанием SiO₂, до 96% (табл. 56). Остальные компоненты породы находились в подчиненном количестве. С течением времени количество SiO₂, переходящее в раствор, снижалось. Одновременно заметно повышалось содержание Al₂O₃ и Na, в меньшей мере K, Fe и еще меньше Ca. Магний в конденсате практически не был обнаружен, хотя в породе он имелся.

Приведенные выше экспериментальные данные по коэффициентам распределения ряда катионов между силикатным расплавом и равновесной с ним надкритической водной фазой свидетельствуют о большой селективности перехода металлов магмы в раствор в паре и его зависимости от начального содержания хлоридов в магме. По мнению Г. Д. Холланда [Holland H. D., 1972] цинк и марганец могут при благоприятных условиях быть количественно экстрагированы из гранитных магм.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ
ТЕРМИЧЕСКИ НЕУСТОЙЧИВЫХ ВЕЩЕСТВ
С ПОМОЩЬЮ СЖАТЫХ ГАЗОВ

В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

В последние 10—15 лет разрабатывается новый вариант хроматографии, отличающийся от обычной газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) тем, что подвижной фазой в ней служит флюид, газ или жидкость, сжатые при надкритической температуре до некоторого давления. Этот вид хроматографии называют или надкритической флюидной хроматографией (SFC), или флюидно-жидкостной хроматографией (ФЖХ, FLC). Развитие ее было вызвано тем, что обычная газо-жидкостная хроматография не подходит для разделения смесей веществ высокой молекулярной массы из-за их малой летучести и термической нестабильности.

В методе флюидно-жидкостной хроматографии увеличение концентрации компонентов разделяемой смеси в газовой фазе достигается применением подвижной фазы большей плотности (сжатых газов или паров), с которой связано увеличение молекулярного взаимодействия между компонентами исследуемой смеси и подвижной фазы.

Изменение свойств выбранной для разделения смеси надкритической флюидной фазы осуществляют в основном изменением ее давления.

Разработкой метода флюидно-жидкостной хроматографией занимались многие исследователи [Klesper E., Corwin A. H., 1978; Giddings J. C., 1964 г.; Meyers M. N., Giddings J. C., 1965 г.; Sie S. T., Van Beersum W., Rynders G. A., 1966; Sie S. T., Rijnnders G. A., 1967; Mc. Laren J., Meyers M. N., Giddings J. C., 1968; Bartmann D., Schneider G. M., 1973; Van Wasen J., Schneider G. M., 1975].

Теоретические основы метода ФЖХ, различные технические вопросы и приборы рассмотрены в работах [Myers M. N., Giddings J. C., 1965 г.; Gouw T. H., Jentoft R. E., 1972 г.]. В них показано, что методом ФЖХ можно разделять смеси веществ, для которых применение ГЖХ затруднено или невозможно, как, например смеси высокомолекулярных природных органических и биохимических соединений, а также полимеров. Ниже приводится список веществ, которые могут быть использованы

Физические свойства газов, жидкостей и надкритических флюидов
[Gouss T. H., Jentoft R. E., 1975 г]

Свойства	Символ	Единица	Газ	Жидкость	Надкритическая флюидная фаза
Плотность	ρ	г/см ³	10 ⁻³	1	0,3
Диффузивность	D	см ² /с	10 ⁻¹	5 · 10 ⁻⁶	10 ⁻³
Динамическая вязкость	ξ	г · см ⁻¹ · с ⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁻⁴

в качестве надкритической флюидной фазы в ФЖХ. [Schneider G. M., 1978], а также их критические параметры (см. табл. 58).

По последовательности операций ФЖХ похожа на обычную ГЖХ. В приборе устанавливается нужный газовый поток, в хроматографическую колонку вводится проба исследуемой смеси и выходящие из колонки компоненты смеси детектируются или собираются. Работа ведется на насадочных колонках, при этом возможно применять весьма тонкодисперсный набивочный материал, так как газы, сжатые даже до высокого давления, имеют более низкую вязкость, чем жидкости, применяемые в жидкостной хроматографии. В табл. 57 дано сравнение некоторых физических свойств подвижных фаз, используемых в различных методах хроматографии.

В качестве неподвижной фазы применяют различные высокомолекулярные вещества, так как температура в распределительной колонке может быть относительно невысокой. В этом отношении метод ФЖХ имеет определенные преимущества перед газо-жидкостной хроматографией, для которой обязательным условием является термическая устойчивость стационарной фазы.

В табл. 58 приведен список веществ, рекомендуемых для использования в качестве подвижной фазы в методе ФЖХ, а также их критические параметры.

На рис. 52 штриховкой указана область параметров надкритического углекислого газа, рекомендуемая для флюидно-жидкостной хроматографии.

Метод ФЖХ обладает большой гибкостью, так как свойства подвижной фазы легко изменяются с повышением давления.

Выбором подвижной фазы, а также подбором ее температуры и давления обеспечивают разделение смеси либо по температурам кипения, либо по классам веществ.

При низких давлениях преобладает разделение по температурам кипения, а при высоких — по сродству. При небольшом изобарическом повышении температуры коэффициент распре-

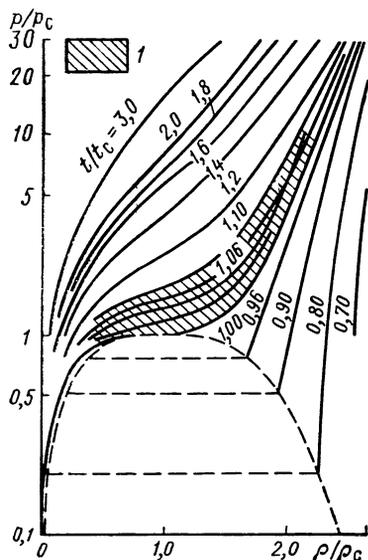


Рис. 52. Изотермы $\rho(\rho)$ чистой двуокиси углерода

ρ_c , t_c и ρ_c — критические параметры [Schneider G. M., 1968]
 1 — рекомендуемая область параметров надкритического углекислого газа для ФЖХ

Свойства соединений,
 которые могут использоваться
 в ФЖХ в качестве подвижных фаз

Соединения	Критические данные			
	Температура кипения при нормальном давлении, °C	Температура, °C	Давление, кгс/см ²	Плотность, г/см ³
CO ₂	-78,5	31,3	72,9	0,448
NH ₃	-33,4	132,3	111,3	0,24
H ₂ O	100	374,4	226,8	0,344
Метанол	64,7	240,5	78,9	0,272
Этанол	78,4	243,4	63,0	0,276
Изопропанол	82,5	235,3	47,0	0,273
Этан	-88	32,4	48,3	0,203
Пропан	-44,5	96,8	42,0	0,220
n-Бутан	-0,5	152,0	37,5	0,228
n-Пентан	36,3	196,6	33,3	0,232
n-Гептан	69,0	234,2	29,6	0,234
Бензол	80,1	288,9	48,3	0,302

деления¹ (K^1) повышается, так как взаимодействие молекул исследуемого вещества с молекулами вещества надкритической фазы уменьшается. При более высоких температурах ее рост при постоянном давлении снижает коэффициент распределения. Температура, при которой наклон кривой $\lg K^1 = f(t)$ переходит от положительного к отрицательному, может сместиться к большим температурам при росте молекулярной массы компонента смеси в одном гомологическом ряду. Недостатком ФЖХ является ее большая аппаратная сложность, чем у обычной ГЖХ из-за использования давления. Метод ФЖХ не является таким быстрым и эффективным, как обычная ГЖХ, но намного более быстрым и эффективным, чем жидкостная хроматография. Развитию надкритической флюидной хроматографии долго мешало отсутствие прибора с независимым контролем и программированием для разделения смеси таких параметров как: давление, температура, скорость потока газа-носителя и его состава. Кроме того, необходим был детектор, который мог бы работать при

¹ Коэффициент распределения K^1 представляет собой отношение концентрации вещества в стационарной фазе к его концентрации в подвижной фазе.

повышенных давлениях и был бы нечувствителен к изменениям давления. Последнее особенно важно при программировании давления в хроматографической колонке.

На рис. 53 дана схема прибора, разработанного Е. Клеспером [Klesper E. K., 1978], с учетом перечисленных выше требований. Характерной особенностью его является возможность трехступенчатого изменения давления. Каждый уровень давления устанавливается с помощью электронного регулятора. Это устройство позволяло регулировать давление в хроматографической колонке независимо от одновременно осуществляемого программирования температуры в печи, в которой находится хроматографическая колонка.

Поддержанием постоянства производительности насоса облегчается программирование скорости потока и состава подвижной фазы. С помощью мембранного насоса (1) с двумя головками с максимальным рабочим давлением в 500 кгс/см² растворитель одновременно забирается из двух сосудов 2 и соединенный поток подается в печь 4, в которой поддерживается постоянная надкритическая температура флюида — подвижной фазы. Пульсация давления выравняется с помощью буферной спирали большого объема. Имеется и другой мембранный насос 5, работающий при более высоких давлениях (до 3000 кгс/см²).

Надкритическая подвижная фаза поступает из печи 4 в печь 6 и, проходя сначала спираль 7 для достижения температуры печи 6, входит в узел ввода проб хроматографа 8, а оттуда поступает в разделительную колонку 9. Элюат из колонки сжижается при движении через два теплообменника (10) и затем поступает в ультрафиолетовый детектор 11. В тех случаях, когда температура кипения подвижной фазы лежит ниже комнатной температуры, она собирается во вспомогательной системе 12 прежде чем, наконец, попасть в коллектор для фракций 13. В детекторной части поддерживается давление, превышающее давление насыщенного пара, теперь уже жидкой подвижной фазы при комнатной температуре.

Сигнал от детектора и давление в колонке регистрируются самописцем 14, а температура в печи 6, где находится разделительная колонка, так же как и другие параметры, самописцем 15. Программирование температуры производится прибором 16, давление в системе измеряется манометром 17 (18, 19, 20 — регулирующие нагревательные устройства).

На этой установке, а также ранее и на других установках уже осуществлено разделение смесей многих веществ методом ФЖХ.

Разделение картеноидов, кортикальных стероидов, стеролов, нуклеозидов, аминокислот, углеводов и некоторых кислот с помощью углекислого газа и аммиака осуществлено в работе [Mc Lagen J., Myers M. N., Giddings J. C., 1968]. Термическая нестабильность картеноидов не позволяет их разделять методом

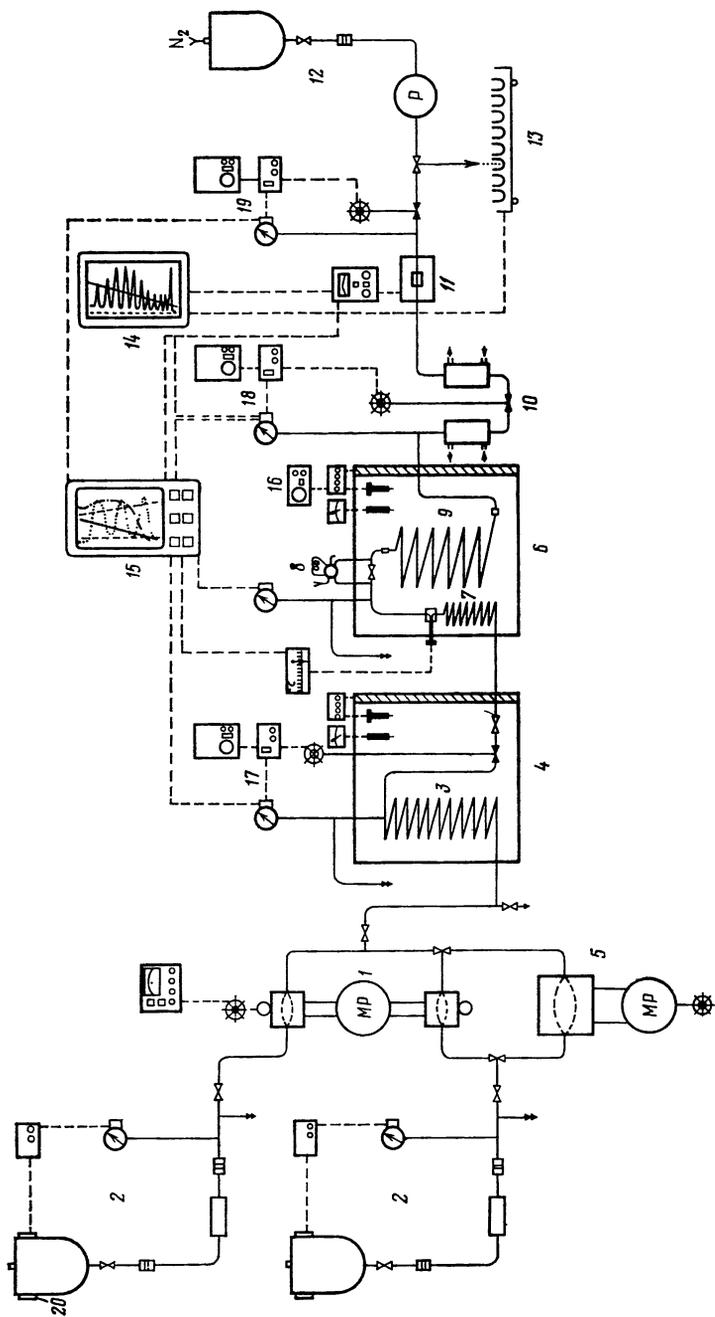


Рис. 53. Схема установки для надкритической флюидной хромаграфии [Klesper E. K., 1978]

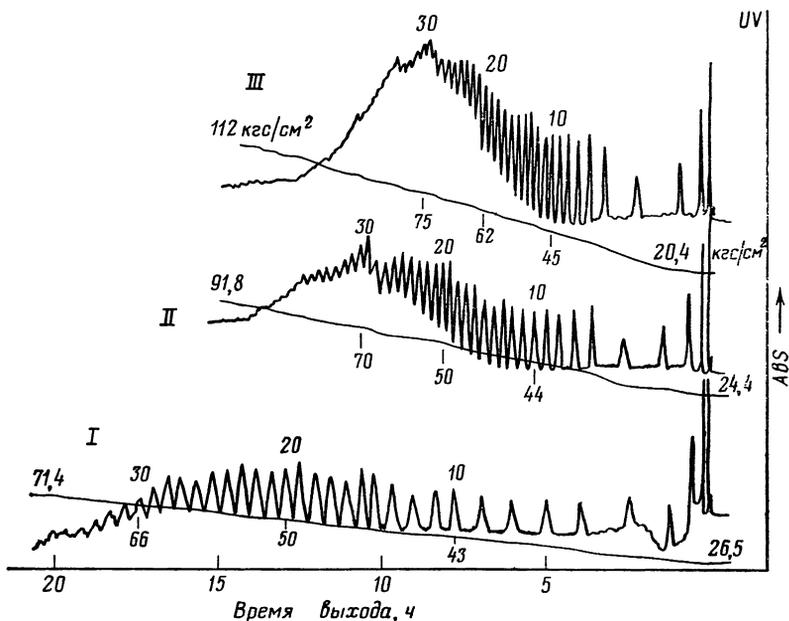


Рис. 54. Хроматограмма олигомера стирена (молярной массы 2000) [Kles-рег Е. К., 1978]

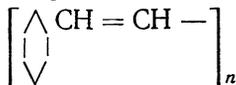
Линейное программирование давления со скоростью увеличения давления ($\text{кгс}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$) для хроматограммы:

I — 2,2; II — 4,5; III — 5,7. Перепад давления на колонке — 25 $\text{кгс}/\text{см}^2$, $t = 220^\circ\text{C}$. Подвижная фаза: *n*-пентан (95 об. %); метанол (5 об. %); стационарная фаза: парасил; навеска исследуемого вещества 40 мг в растворе циклогексана; длина колонки 6 м, внутренний диаметр 3 мм

обычной ГЖХ. Используя углекислый газ при 40 и 70°C и давлениях от 70 до 2000 $\text{кгс}/\text{см}^2$, а также аммиак при 140°C и давлениях до 340 $\text{кгс}/\text{см}^2$, авторы успешно разделили эргостерол, холестерол и лакостерол, сквалан и сквален и α - и β -каротей. Углекислый газ в хроматографическую колонку подавали диафрагменным лабораторным компрессором, дающим давление до 2000 $\text{кгс}/\text{см}^2$.

Сжатый газообразный аммиак обладает величиной растворяющей способности, лежащей между величинами растворяющей способности воды и алифатического спирта низкой молекулярной массы. Способность аммиака образовывать водородные связи способствует разделению веществ, содержащих гидроксильные группы и аминогруппы.

На рис. 54 приведены хроматограммы разделения олигомера стирена



с помощью углекислого газа в качестве подвижной фазы.

Ранее уже подчеркивалось, что характерной особенностью надкритических жидкостей и сжатых газов как растворителей является то, что их растворяющая способность сильно зависит от давления. Одновременно с изменением растворяющей способности флюида меняются и его селективные свойства. Как правило, с увеличением степени сжатия газа его селективные свойства понижаются, а растворяющие растут.

Если в сжатом газе или надкритической жидкости растворена какая-либо смесь веществ, то при снижении давления из газа будут конденсироваться компоненты смеси в последовательности, обратной величине их растворимости в данном растворителе. Снижая давление газа в системе ступенчато, можно разделить продукт, предварительно растворенный в газе, на фракции.

Возможность разделения смесей веществ, растворенных в надкритическом флюиде с помощью изменения давления в растворе, отмечалась рядом исследователей.

В 1938 г. М. Годлевич (М. Godlewitz) описала применение такого метода для разделения минеральных масел. В 1954 г. Т. П. Жузе и М. А. Капелюшников опубликовали метод разделения на фракции нефтей и тяжелых нефтяных остатков с помощью надкритической углекислоты, этилена и природных газов.

В 1955 г. Д. Тод и Дж. Элгин (D. Todd, J. Elgin) наблюдали растворение значительных количеств высокомолекулярных органических соединений в надкритическом этилене при давлении 100 кгс/см^2 и высказали предположение о возможности разделения смесей с использованием газа как растворителя.

В главах IV и V были приведены данные о растворимости углеводородов и нефтей в сжатых углеводородных газах и углекислом газе. Здесь же даются результаты разделения нефти и мазута на фракции с помощью углекислого газа и этилена на проточной установке [Т. П. Жузе, М. А. Капелюшников, 1954 г.].

Установка эта состояла из восьми сосудов, емкостью каждый по 1 л, гидравлического насоса для подачи нефти ижимающего компрессора на 500 кгс/см^2 для нагнетания и циркуляции газа в установке. На линии газового потока от одного сосуда к другому имелись дросселирующие вентили, позволяющие поддерживать в сосудах разные давления. К сосудам были присоединены приемники для жидких продуктов. Заданная температура, одинаковая во всех сосудах, поддерживалась с помощью наружных электропечей. Вначале все сосуды установки наполняли газом и в них устанавливали давление, ступенчатым образом понижающееся от первого к последнему. Осуществляли циркуляцию газа в установке и затем в ее первый

сосуд через смеситель подавали исходный продукт. Из газового раствора, переходящего из сосуда в сосуд, постепенно конденсировались жидкие УВ. Регенерированный газ из последнего сосуда забирался компрессором и подавался в первый сосуд для растворения новых порций исходного продукта, непрерывно подаваемого в него насосом. По мере накопления жидких продуктов в сосудах установки их выводили в приемники с атмосферным давлением, затем отбирали пробы и анализировали. В первом сосуде собиралась часть исходного продукта, не растворившаяся в газе в выбранных условиях опыта. Результаты разделения на этой установке двух нефтей, а также мазута с помощью углекислого газа и этилена приведены в табл. 59.

Т а б л и ц а 59

Разделение нефти и мазута с помощью надкритических углекислого газа и этилена

Номер опыта	Продукт	Условия опыта		Характеристика фракций	
		растворитель и температура, °С	давление ¹ , кгс/см ²	содержание, % на исходный продукт	плотность ρ, г/см ³
1	Нефть ² (ρ = 0,876 г/см ³)	СО ₂ , 100	368	Выхода фракций нет ³	0,963
			280	То же	0,917
			220	»	0,888
			162	»	0,865
			80	»	0,826
			60	»	—
2	Нефть (ρ = 0,895 г/см ³)	СО ₂ , 95	450	22,9	1,016
			310	8,0	0,947
			270	5,1	0,930
			240	3,3	0,917
			190	4,8	0,903
			160	11,3	0,887
			100	20,3	0,853
			60	8,3	0,809
3	Нефть (ρ = 0,895 г/см ³)	Этилен—96,8% Метан — 1,2% Этан — 2,0% 100°С	300	18,3	1,024
			240	11,5	0,918
			215	1,6	0,897
			175	7,8	0,893
			105	36,4	0,857
			75	7,7	0,822
			50	1,9	0,813
4	Мазут (ρ = 0,943 г/см ³)	Этилен — 93% Этан — 6,0% Метан — 1,0% 120°С	30	0,0	—
			303	32,6	1,007
			303	2,9	0,997
			75	60,1	0,893
				4,7* ⁴	

¹ Давление в первом, втором и т. д. сосудах

² Силликагелевые смолы — 14%, до 300°С выкипает 38%.

³ Выход фракций не дан из-за больших потерь в опыте легких УВ.

⁴ Величина потери продукта в процессе опыта.

Жидкости, выделяющиеся из газа при ступенчатом снижении давления в сосудах (от второго до восьмого) представляли собой различные фракции нефти, вначале тяжелые, а затем все более легкие.

Таким образом, последовательность выделения фракций из нефти с помощью сжатых газов противоположна той, которая имеет место при обычной термической перегонке нефти. Фракции, выделяющиеся в сосудах (от второго до восьмого), отличаются друг от друга по фракционному составу, плотности, молекулярной массе и содержанию серы. В ряде случаев наблюдается прямолинейная зависимость плотности фракции от давления конденсации. Отличие жидкостей, выпавших в разных сосудах установки, по фракционному составу примерно такое же, какое наблюдается между фракциями при обычной перегонке нефти, осуществляемой без дефлегмации. Такой характер разделения связан с однократностью процессов растворения и конденсации в установке. Кроме того, известно, что газожидкостное равновесие при высоких давлениях характеризуется большей близостью составов газовой и жидкой фаз системы, чем при низких давлениях.

Нерастворившаяся часть исходного продукта, выводимая из первого сосуда установки, является наиболее тяжелой. В ней сконцентрировано основное количество асфальто-смолистых компонентов, содержащихся в исходной смеси, и она наиболее обогащена серой.

Для первой нефти (опыт 1), разделявшейся с помощью CO_2 (см. табл. 59), не даны выходы полученных фракций из-за больших потерь легких углеводородов, не конденсировавшихся при 60 кгс/см^2 в последнем сосуде установки. Следующий опыт (2) относится к той же нефти, но из нее предварительно были отогнаны углеводороды, кипящие до 125°C . Однако и в этом опыте удовлетворительный баланс не был получен из-за неполной конденсации легких УВ в последнем сосуде установки. Судя по количеству не растворившейся в газе фракции нефти (22,9%) суммарный выход разделенных фракций должен быть около 77%. Не растворившаяся в газе фракция представляла собой твердый битум плотностью $1,016 \text{ г/см}^3$. Разделение той же нефти на фракции с помощью этилена было проведено при более низких давлениях. Несмотря на это в газе не растворилось 18,3% исходного продукта (плотность остатка $1,024 \text{ г/см}^3$).

В опытах 3 и 4 проводилось разделение нефти и мазута туймазинской нефти с помощью этилена. Анализ данных опытов 2 и 3 показывает, что замена углекислого газа этиленом позволяет производить разделение нефтяного сырья при более низких давлениях.

Достоинством метода разделения нефти и мазута на фракции с помощью сжатых газов является возможность проведе-

ния этого процесса при невысоких температурах. Этим методом можно отобрать из нефти и мазута большее количество масляных фракций, чем при обычной термической разгонке, из-за отсутствия процессов разложения углеводородов и коксообразования, обычно сопровождающих разделение этих продуктов при высоких температурах. Основным недостатком описанного метода является нечеткое разделение исходного продукта на фракции. Высоких же давлений газа, связанных с использованием углекислого газа и этилена, можно избежать, применив более сильные газовые растворители.

Метод нерационально применять к продуктам, содержащим легкие углеводороды, из-за неполноты их конденсации из газа даже при низких давлениях.

ТЯЖЕЛЫЕ НЕФТЯНЫЕ ОСТАТКИ

В табл. 60 собраны данные о разделении некоторых тяжелых нефтяных остатков на фракции с помощью технических пропановой и пропан-пропиленовой фракций.

Опыты были проведены на лабораторной установке проточного типа, состоящей из трех обогреваемых сосудов, емкостью по 5 л каждый, последовательно соединенных друг с другом дроссельными клапанами. Разделяемый продукт подавался в первый сосуд установки, где растворялся в газе. Циркуляция газа в установке осуществлялась дожимающим компрессором. Анализируя данные таблицы, прежде всего следует отметить низкие давления газа при разделении тяжелых нефтяных остатков. Это оказалось возможным благодаря использованию сильных газовых растворителей.

При разделении мазута ромашкинской нефти с помощью пропан-пропиленовой фракции (при массовом соотношении газа и мазута 2,9:1) были получены две углеводородные фракции с общим выходом 64,3%. Продукты, выделяющиеся в сосудах по мере снижения давления, характеризуются меньшей плотностью и отличаются по своему фракционному составу, но четкое разделение их по интервалам кипения не достигается.

Обе фракции, особенно вторая, содержали значительно меньшее количество асфальто-смолистых соединений, чем исходный продукт. Об этом можно судить по величинам их коксуемости (см. табл. 60). Еще меньшая коксуемость второй фракции наблюдалась при разделении того же мазута техническим пропаном. В этом опыте коксуемость третьей фракции (50,5% от исходного мазута) составляла всего 0,5%.

Тяжелые и высокосмолистые гудроны из смеси башкирских и татарских нефтей также успешно разделялись на фракции с помощью технического пропана при 105—110°C и давлении в первом сосуде установки в 100—105 кгс/см². Коксуемость вторых фракций была низкой при выходе их не более 30—32%.

Разделение тяжелых нефтяных остатков при 100—110°C
[Т. П. Жузе, 1966]

Продукт, отношение газа к продукту	Состав газа-растворителя, %	Давление*, кгс/см ²	Характеристика остатка и фракций		
			содержание, % на исходный продукт	плотность, г/см ³	коксуемость, %
Мазут ромашкинской нефти, 2,9:1	ΣC ₂ 10,7	122	30,0**	1,074	—
	C ₃ H ₆ 28,0	70	28,2	0,950	2,70
	C ₃ H ₈ 58,2	32	36,1	0,922	1,55
	ΣC ₄ 3,1	—	—	—	—
То же, 6,3:1	ΣC ₂ 4,4	100	28,8**	1,070	28,3
	C ₃ H ₆ 8,9	75	18,9	0,945	3,6
	C ₃ H ₈ 83,6	25	50,5	0,910	0,5
Гудрон из смеси башкирских нефтей, 2,3:1	ΣC ₂ 5,5	—	—	—	—
	C ₃ H ₆ 0,8	105	45,0**	1,061	—
		68	17,0	0,966	—
	C ₃ H ₈ 85,4	37	36,6	0,924	1,8
	ΣC ₄ 8,3	—	—	—	—
Гудрон из смеси татарских нефтей	ΣC ₂ 10,7	101	62,0**	1,048	28,0
	C ₃ H ₆ 5,5	94	2,1	—	—
	C ₃ H ₈ 80,8	27	32,0	0,919	1,8
Крекинг-остаток	ΣC ₂ 4,4	125	40,4**	1,164	55,3
	C ₃ H ₆ 8,9	79	25,2	0,986	6,8
	C ₃ H ₈ 83,6	37	31,1	0,936	0,6
	ΣC ₄ 3,1	—	—	—	—

* Давление в первом, втором и третьем сосудах.

** Остаток продукта, не растворившийся в газе.

Интересны также результаты разделения на фракции с тем же газовым растворителем крекинг-остатка. В этом случае в остатке не растворившемся в газе при 125°C, сконцентрировалось основное количество соединений, дающих при нагреве кокс. Коксуемость остатка равнялась 55,3%.

Первая и вторая фракции, получаемые при разделении всех исследованных нефтяных остатков, заметно отличаются друг от друга, а также от исходного продукта по групповому составу (табл. 61). Фракции, выделенные при более низком давлении, обогащены парафино-нафтеновыми УВ и обеднены бициклическими и полициклическими соединениями по сравнению с фракциями, выделившимися из газа при более высоких давлениях.

Групповой углеводородный состав фракций, выделенных из тяжелых остатков с помощью пропан-пропиленовой фракции

Исходный продукт и фракции (давление)	Парафино-нафтеновые УВ, %	Ароматические соединения с $n_{D, 20}^20$, %			Промежуточная фракция и смолы
		1,49—1,51	1,51—1,53	>1,53	
Мазут ¹					
фракция 1 (75 кгс/см ²)	29,2	18,3	43,0	—	9,4
фракция 2 (25 кгс/см ²)	50,9	16,8	27,7	—	4,5
Гудрон ²	12,8	18,4	13,3	35,3	20,2
фракция (48%)	34,5	21,6	37,6	Нет	6,3
Крекинг-остаток ³	18,3	7,6	10,8	28,4	34,9
фракция 1 (58%)	34,4	8,7	16,3	28,4	12,2
фракция 2 (31%)	46,2	9,7	17,3	22,1	4,7

¹ Мазут ромашкинской нефти ($\rho=0,988$ г/см³).

² Гудрон из смеси татарских нефтей ($\rho=1,003$ г/см³).

³ $\rho=1,004$ г/см³.

РАЗЛИЧНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

К. Цозел разделил смесь α -олефинов от C_{14} до C_{20} с помощью надкритического этана при 45°C (t_c этана=32,4°C и $p_c=48$ кгс/см²) и начальном давлении 60 кгс/см² ($\rho=0,2$ г/см³). Его работа [Zösel K., 1978] интересна тем, что выделение отдельных компонентов смеси из газового раствора осуществлялось повышением его температуры (до 85°C, $\rho=0,08$ г/см³), а не снижением давления.

Этот же исследователь разделил 20 кг рыбьего жира на 50 фракций с помощью надкритического этана при 50°C и давлениях 100—160 кгс/см². Выделение растворенных в газе фракций также производилось повышением температуры газового раствора до 90°C. Фракции характеризовались числами омыления и иодными числами. Первый параметр связан с молекулярной массой компонентов, а второй — со степенью ненасыщенности фракции. Связь между этими параметрами показана на рис. 55.

Автор подчеркивает, что разделение триглицеридов высокой молекулярной массы было бы невозможно обычной температурной разгонкой.

Работа [Peter S., Brunner G., 1978], по разделению с помощью надкритического флюида смеси глицеринов олеиновой кислоты интересна в другом отношении.

Эти исследователи осуществили процесс разделения смеси нелетучих термостабильных веществ в надкритическом паре с добавкой вспомогательного вещества. Добавка этого вещества имела целью не только увеличить растворимость нелетучих компонентов в сжатом газе, но и облегчить их разделение в

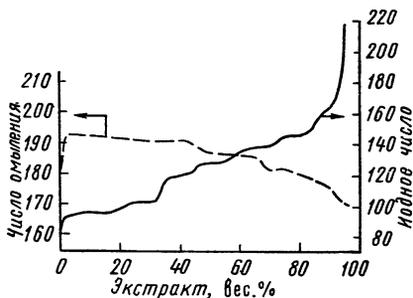


Рис. 55. Разделение рыбьего жира на фракции [Zösel K., 1978]

температурах 70, 100 и 110°C, они нашли, что содержание глицеридов в газовой фазе этой системы намного выше, чем в квазибинарной системе CO₂ — глицериды олеиновой кислоты, т.е. в отсутствие ацетона. В интервале температур, в которых исследовалась квазитройная система, содержание глицеридов в газовой фазе увеличивалось с понижением температуры при постоянном давлении (табл. 62).

Таблица 62

Фазовое равновесие в квазитройной системе

Номер опыта	Содержание компонентов в фазе, вес. %						
	жидкой			газовой			
	$x_1+x_2+x_3+x_4$	x_5	x_6	$y_1+y_2+y_3+y_4$	y_5	y_6	α_{32}
1	79,1	—	20,9	0,4	—	—	—
2	66,3	5,5	28,2	0,3	4,2	95,5	100
3	57,5	7,7	34,8	2,7	10,0	87,3	30
4	51,1	9,6	39,3	4,3	12,4	83,3	3
5	45,8	11,1	43,1	8,9	14,8	76,3	1,4

Примечание. Фазовое равновесие в системе триглицериды (1) — диглицериды (2) — моноглицерид (3) олеиновой кислоты, глицерин (4), ацетон (5) — CO₂ (6) в жидкой фазе (x) и в газовой фазе (y) исследовалось при $t=69,6^\circ\text{C}$ и $p=133,1$ кгс/см² (α_{32} — коэффициент разделения моноглицерид — диглицерид).

Из табл. 62 видно, что увеличение содержания глицеридов олеиновой кислоты в газовой фазе происходит с ростом концентрации ацетона в системе. Однако коэффициент разделения глицеридов при этом уменьшается, поэтому необходимо находить оптимальную концентрацию добавки.

Возможность использования селективных свойств надкритических флюидов для экстракции из смеси веществ тех или иных ценных компонентов изучалась рядом исследователей. В 1947 г. Д. Ю. Гамбург установил растворимость более легких фракций компрессорного масла и брайтстока в азоте и азото-водородной смеси при температурах 50 и 150°C и давлениях 100—1000 кгс/см². Была отмечена возможность получения таким путем масел с наименьшей растворимостью в сжатых газах.

Селективные свойства надкритических углеводородных газов были использованы для разделения тяжелых нефтяных остатков на углеводородную и асфальтово-смолистую части. Наиболее удобными газовыми растворителями с точки зрения их технического использования являются пропан, пропилен и их смеси. Критические температуры этих газов невелики (96,8 и 91,7°C соответственно), а растворяющая способность по отношению к нефтяным остаткам значительна уже при 100—120 кгс/см². Критические температуры бутанов и бутиленов значительно выше (152—147°C).

ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

На основании изучения растворимости нефтяных остатков в сжатых газах был предложен метод деасфальтизации нефтяных остатков сжатыми газами [Жузе Т. П., Капелюшников, М. А., 1954 г., Жузе Т. П., 1966 г.]. Он заключается в следующем: пропан или его смесь с пропиленом смешивается с сырьем при температуре 105—110°C и давлении 100—120 кгс/см² и направляется в сосуд, где температура и давление те же. При этом в газе растворяется углеводородная часть сырья, образуя газовый раствор деасфальтизата. Асфальтово-смолистые компоненты сырья в этих условиях не растворяются, образуя остаток. При переходе газового раствора в другой сосуд, где давление снижается до 40 кгс/см², из раствора выпадает деасфальтированный продукт, так как при 40 кгс/см² газ уже не является растворителем. Выпадение деасфальтизата сопровождается регенерацией газа, который направляется затем на прием компрессора, дожимается с 40 до 100—120 кгс/см² и возвращается в цикл для растворения новых порций сырья. Если между первым и вторым сосудами установить промежуточные сосуды, в

которых поддерживать промежуточные давления между 100—120 и 40 кгс/см², то в каждом из них будет выпадать углеводородная фракция, отличающаяся от соседней по составу и свойствам.

На основании данных, полученных при деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков на циркуляционной лабораторной установке, была построена опытно-промышленная установка для проверки и уточнения метода. Опыты, проведенные на ней, подтвердили основные проектные технологические показатели [«Деасфальтизация...», 1967].

ЭКСТРАКЦИЯ НЕФТИ ИЗ НЕФТЕНОСНЫХ ПЕСКОВ

Экстракция углеводородов из пород природными газами и углекислым газом в надкритических условиях изложена в работах [Соколова М. Н., Капелюшников М. А., Закс С. Л., 1956 г.; Гербер М. И., Двали М. Ф., 1961 г.; Соколова М. Н., Капелюшников М. А., Юшкевич Г. Н., 1963 г.; «Изучение битума...», 1963 г.; «Изучение битумоидов...», 1966; Белецкая С. Н., 1967 и др.].

С. Л. Закс в 1955 г. провел опыты по экстракции нефти из нефтеносного песка углекислым газом при 40—45°C и давлении 250 кгс/см² циркуляционным методом. Углекислый газ подавался в колонку с нефтеносным песком, экстрагировал из него нефть и поступал через дроссельный вентиль в сепаратор с давлением 70 кгс/см². В нем из газового раствора выделялся растворенный продукт, а газ возвращался на прием компрессора.

В начальный период циркуляции в газовую фазу переходили более легкие фракции нефти. С уменьшением же содержания нефти в песке газ извлекал более тяжелые компоненты. Поэтому плотность фракций нефти, выделяющихся в сепараторе, постепенно возрастала от 0,899 в начале опыта до 0,940 г/см³ в конце опыта. Вместе с нефтью углекислый газ растворял и воду, содержащуюся в породе. Отбор нефти составил 51% от потенциала.

Для экстракции нефти из нефтеносных пород использовалась также техническая пропан-пропиленовая фракция [Жузе Т. П., Сафронова Т. П., Раскина Р. С., 1961]. Объектами исследования являлись нефтесодержащие пески (кернаы из скважин шахтного поля) разных месторождений с содержанием нефти в них от 1 до 7%. Опыты проводились при температуре 100°C и давлении 100—120 кгс/см², а также при ряде ступенчато повышающихся давлений (от 50 до 120 кгс/см²) с целью проследить за выходом и свойствами фракций нефти, извлекаемых из пород при различных давлениях. К более высокому давлению переходили тогда, когда количество нефти, извлекаемой на предыдущей ступени давления, резко сокращалось. Про-

цент извлечения нефти в опытах достигал 95—98% от потенциала.

При экстракции нефти из пород чистым пропаном выход оказался несколько ниже, чем при извлечении пропан-пропиленовой фракцией.

Анализ нефтей, полученных из пород экстракцией бензином и смесью углеводородных газов, показал, что они близки по составу. Различие в основном заключалось в меньшей плотности и вязкости нефтей, извлеченных газом, а также в меньшем содержании в них асфальтово-смолистых компонентов.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОЗОКЕРИТА ИЗ ОЗОКЕРИТОВЫХ РУД

Озокерит является весьма ценным продуктом, широко применяемым в различных отраслях промышленности. Его извлекают из озокеритовых руд бензином. Существенным недостатком метода является неполнота извлечения озокерита, высокая смолистость получаемого продукта, большие потери бензина при его регенерации из отработанной руды, а также сильная коррозия аппаратуры.

Была проведена экстракция озокерита из размолотых руд надкритической пропан-пропиленовой фракцией при 105°C и давлениях от 50 до 150 кгс/см² [Жузе Т. П., Сафронова Т. П., Юшкевич Г. Н., 1958 г., Жузе Т. П., 1974].

В колонку загружали 3 кг руды; газ, проходя через породу, растворял содержащиеся в ней углеводороды и, проходя фильтр для удержания рудной пыли, поступал через дросселирующий вентиль в сепаратор, где давление поддерживалось в 40—50 кгс/см². В сепараторе из газа выделялся озокерит, а освобожденный от него газ поступал на прием компрессора. Первые опыты были проведены при ступенчатом повышении давления от 50 до 100—150 кгс/см². Содержание озокерита в газе возрастало при повышении давления от 50 до 100 кгс/см². Повышение давления выше 120 кгс/см² оказалось нерациональным, так как при этом газ начинал экстрагировать из породы асфальтово-смолистые компоненты.

Экстракция озокерита из руд сжатыми газами дает более высокие выходы озокерита-сырца, чем при обработке руды бензином. Озокерит, извлеченный газом, содержит значительно меньше смол, чем озокерит, экстрагированный бензином. Содержание же в нем масляных углеводородов выше, так как при бензиновой экстракции озокерита из руд они удаляются в процессе отгонки растворителя. Для экстракции 1 кг озокерита из руды при 100°C и давлениях 90—100 кгс/см² необходимо 6—7 кг газа.

ЭКСТРАКЦИЯ ЛАНОЛИНА ИЗ ШЕРСТНОГО ЖИРА

Ланолин является ценным жировым веществом, широко применяемым в медицине, косметической и кожевенной промышленности, а также в промышленности пластмасс. Его получают из шерстного жира, извлекаемого при мойке овечьей шерсти.

Ланолин отличается от обычных жиров тем, что представляет собой не глицериды жирных кислот, а смесь сложных эфиров высших спиртов, в значительной части относящихся к стеринам, и свободных высших спиртов. Наиболее характерными компонентами ланолина являются холестериновые и изохолестириновые эфиры ланопальмовой, ланоцериновой, корнаубовой и миристиновой кислот. Особенно важно в ланолине присутствие метахолестерина, обуславливающего способность ланолина удерживать до 300% воды с образованием стойких эмульсий.

В настоящее время ланолин получают из шерстного жира различными химическими методами. Они состоят из многих стадий кислотной обработки шерстного жира для отделения белкового комплекса (иногда эта стадия заменяется окислением жира бертолетовой солью), нейтрализации, отделения мыл, отбели, сушки и фильтрации. В процессе химической обработки жира часть ценных компонентов ланолина разрушается.

В 1958 г. Т. П. Жузе, Г. Н. Юшкевич и И. Е. Геккер были проведены опыты экстракции ланолина из шерстного жира техническим пропаном и техническим пропиленом при температуре 100—105°C статическим и динамическим методами. Данные, полученные статическим методом, представлены в табл. 63.

Т а б л и ц а 63

Условия и результаты экстракции ланолина из шерстного жира

Состав газорастворителя, об. %	Давление, кг/см ²	Содержание ланолина в газовой фазе, г/м ³	Характеристика продукта, растворившегося в газе		
			молекулярная масса	кислотное число, мг КОН на 1 г продукта	температура каплепадения, °С
C ₃ H ₈ —95,0	75	62	—	0,90	37,0
C ₂ H ₆ —4,3	90	230	—	0,90	37,2
ΣC ₄ —0,7	105	390	634	0,85	37,2
	110	875	800	0,90	39,3
C ₃ H ₆ —99,0	60	38	—	—	35,5
C ₂ H ₄ —1,0	75	190	507	0,79	36,3
	90	500	570	1,60	38,8
	92	827	600	—	39,5
	95	1250	—	—	39,5
	100	1380	—	—	40,5

Из табл. 63 следует, что при одинаковых давлениях и температуре растворимость ланолина в пропилене выше, чем в пропане. Обращают на себя внимание высокие молекулярные массы продуктов, извлекаемых газом из шерстного жира, а также большая разница в кислотных числах экстрагированного ланолина (0,9—1,6 мг КОН на 1 г) и остатка (19,4—20,0 мг КОН на 1 г продукта).

При давлении 105 кгс/см² и температуре 105°C пропаном из шерстного жира извлекается около 40% светлого ланолина хорошего качества. При 110 кгс/см² количество экстрагированного ланолина достигает 85%, но цвет его темный. Пропиленом при 100°C и 90 кгс/см² извлекается около 55% светлого ланолина. В выделенных фракциях ланолина растворено некоторое количество газа (2—3 вес. %), которое удаляется или нагревом фракции в вакууме или отдувкой перегретым паром.

Были также проведены опыты экстракции ланолина из шерстного жира на циркуляционной установке при двух ступенях давления. Количество ланолина, извлекаемое из шерстного жира, зависит от состава газа, отношения массы газа к массе шерстного жира, подаваемого в установку (в опытах оно лежало в пределах от 5,5 до 7,0 кг на 1 кг извлекаемого ланолина), а также от температуры и давления в первом сосуде установки. Используя установку из двух сосудов и проводя опыты с двумя ступенями давления, можно получить две различные фракции ланолина. Остаток шерстного жира после извлечения из него ланолина представляет собой темное мазеобразное вещество с высокой кислотностью.

ЭКСТРАКЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ИЗ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН И ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТОВ ИЗ РАЗЛИЧНОГО ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ, А ТАКЖЕ ИЗ УГЛЯ

В промышленности растительные масла выделяются из семян масличных растений прессованием (холодным или горячим) или экстракцией бензином. Кроме того, применяют комбинированный метод, включающий прессование с последующим экстрагированием масла, оставшегося в жмыхе, жидким растворителем, например бензолом. Существующие методы получения масел имеют недостатки. Так, даже при многократном прессовании в жмыхе остается от 6 до 10% масла. Когда прессованием перерабатывают семена с малым содержанием масла, то потери масла намного больше. Экстракционный способ дает возможность почти полностью извлечь масло из семян. Но при подготовке семян к экстракции с измельченными семенами оставляют часть лузги, чтобы обеспечить лучший контакт исходного продукта с растворителем. В связи с этим шрот может

в дальнейшем использован только как кормовой продукт, а не как ценный пищевой белковый концентрат.

В связи с этим представляло интерес выяснить возможность и условия экстракции масел из семян масличных растений надкритическим сжатым газом.

Опыты были проведены с семенами подсолнечника и хлопчатника. Экстракцию проводили пропаном при температуре 100°C статическим методом в сосуде высокого давления объемом 1 л с наружным обогревом. Внутри сосуда находился плавающий поршень с уплотнительными манжетами, который можно было перемешать, нагнетая под поршень минеральное масло.

В сосуд помещали в марлевом мешочке 200 г измельченных семян без лузги и 600 г пропана, таким образом, исходное отношение газа к сырью составляло 3:1. После нагрева системы до 100°C перемещением поршня в сосуде создавали нужное давление. Опыты были проведены при давлениях от 50 до 130 кгс/см². Содержание сосуда перемешивали в течение 1 ч, вращая сосуд вокруг горизонтальной оси. Затем газовую фазу выпускали через штуцер в тарированный стеклянный сборник с атмосферным давлением, в котором из газа выделялось экстрагированное масло, а газ (пропан) проходил через газовые часы для замера его объема. По весу выделившегося масла и объему газа рассчитывали растворимость в нем масла, а также выход масла от потенциала.

В исследованных семенах подсолнечника потенциальное содержание масла и влаги составляло соответственно 52,7 и 3,43%, а в семенах хлопчатника — 36,9 и 4,55%. В табл. 64 приведены результаты опытов экстракции растительных масел из семян надкритическим пропаном.

Из данных табл. 64 следует, что при температуре 100°C и давлении 90 кгс/см² газ экстрагирует 94% масла, считая на потенциал, а при температуре 100°C и давлении 100 кгс/см² мас-

Т а б л и ц а 64

Условия и результаты опытов по газовой экстракции растительных масел из семян при 100°C и весовом соотношении газа к сырью 3:1 и времени контакта газа с сырьем — 1 ч [Геккер И. Е., Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н., 1970]

	Семена							
	подсолнуха				хлопка			
	Давление, кгс/см ²							
	60	80	90	100	100	110	120	130
Растворимость масла в газе, г/м ³	270	350	380	470	220	250	290	380
Выход масла, %	74,5	90	94	100	80,2	86,0	91,0	100

ло извлекалось полностью. В опытах с семенами хлопчатника стопроцентное извлечение масла пропаном наблюдалось при 100°C и 130 кгс/см².

Полученные масла анализировались по существующим стандартам. Белок и слизистые вещества в образцах масла отсутствовали, так как эти вещества в условиях экстракции не растворялись в газе. Экстрагированные масла по некоторым свойствам оказались близкими к нерафинированному подсолнечному и хлопковому маслам, а по другим свойствам, например по кислотности, намного лучше их. Для иллюстрации сказанного в табл. 65 сопоставлены результаты анализа экстрагированного подсолнечного масла с требованиями стандартов.

С начала 70-х годов в ФРГ стали уделять большое внимание экстракции надкритическими флюидами различных продуктов из сырья растительного и животного происхождения для пищевой промышленности. Чаще всего для экстракции использовалась углекислота, но иногда применяли пропан, уксусный эфир и др.

Выбор СО₂ в качестве экстрагирующего флюида при получении продуктов питания удачен, так как газ этот не токсичен, не горюч, не оказывает корродирующего действия на металл технологической аппаратуры, относительно дешев и имеется в большом количестве. Примесь СО₂ в пищевых продуктах не рассматривается как вредная примесь. Известно, что углекислый газ присутствует в пиве, вине, минеральных водах и т. д. Поэтому нет необходимости удаления следов СО₂ из целевого

Таблица 65

Характеристика подсолнечного масла, полученного экстракцией из семян пропаном при температуре 100°C и давлении 100 кгс/см²

Физические и химические свойства	Стандарт				Масло ¹ , экстрагированное пропаном
	на рафинированное масло	на нерафинированное масло			
		сорт			
		высший	1-ый	2-ой	
Цветность по йоду	10	15	25	35	8—10
Кислотное число, мг КОН/г	0,4	1,5	2,25	6,0	0,63
Отстой, вес. %	Отсутствует	0,05	0,10	0,20	0,45
Фосфатиды, %	Отсутствуют	0,3	0,5	0,7	0,45
Влага и летучие	0,15	0,2	0,2	0,3	0,40
Йодное число	119—144	119—144	119—144	119—144	120
Неомыляемые вещества	1	1	1	1,25	1,07

¹ Масло имело выраженный аромат подсолнечного масла.

продукта на последней стадии экстракции. По процессам экстракции с углекислотой имеется много патентов [Zosel K., 1978].

К. Цозел (Zosel K., 1970) использовал CO_2 (с плотностью 0,40—0,65 г/см³) для экстракции кофеина из зеленых кофейных бобов при температуре 70—90°C и давлениях 160—200 кгс/см². Кофеин диффундирует из бобов в CO_2 , а затем вымывается водой в колонке при температуре 70—90°C. Иногда кофеин удаляли из раствора в углекислом газе древесным углем. Скорость экстракции кофеина из бобов надкритической CO_2 была по определению автора в 2,5 раза больше, чем жидкой CO_2 . Выяснилось, что кофеин селективно извлекается из бобов и при этом не удаляются вещества, обуславливающие запах жареных зерен.

П. Хюберт, О. Г. Витцтум [Hubert P., Witzthum O. G., 1978] также разработали ряд процессов селективного извлечения ценных компонентов ряда пищевых продуктов и пряностей с помощью надкритических уксусного эфира, метанола, дихлорметана и углекислого газа.

Например, используя CO_2 , эти авторы получили экстракт из хмеля, применяемого более 2 тыс. лет для приготовления пива. Применение экстрактов хмеля в пивоваренной промышленности началось лишь недавно и методы их получения нуждаются в усовершенствовании. Ценными компонентами хмеля являются мягкие смолы, которые содержат фракцию α -кислот (смесь многих гумолонов) и фракцию β -кислот (смесь многих луполонов), которые сообщают пиву характерный горький вкус. Точных условий экстракции авторы в работе [Hubert P., Witzthum O. G., 1978] не указывают, а ограничиваются указанием, что наиболее часто экстракция с помощью CO_2 проводится в интервале температур 35—80°C при давлениях от 80 до 300 кгс/см².

Экстракт, полученный при обработке углекислым газом таблеток из высушенных цветов хмеля, представлял собой мажорный продукт оливково-зеленого цвета с интенсивным ароматом хмеля. Таблетки после экстракции превращались в порошок, который легко удалялся из экстракционного аппарата.

При обычной промышленной экстракции из хмеля мягких смол дихлорметаном экстракт получается темного цвета и из него необходимо удалять остатки (около 20%) растворителя.

В табл. 66 приведены данные, характеризующие состав экстракта, выделенного надкритическим углекислым газом.

Из таблицы следует, что CO_2 извлекает большее количество ценных компонентов хмеля, чем дихлорметан.

Те же авторы [Hubert P., Witzthum O. G., 1978] извлекали наиболее ценные компоненты из черного перца, мускатного ореха и стручкового перца надкритической углекислотой. Основным свойством перцев является их аромат, связанный с присутствием в них летучих соединений, а также острота. В пищевой про-

Составы хмеля до и после экстракции углекислым газом

Состав таблеток хмеля	Содержание компонентов		Степень экстракции	
	до экстрак- ции	после экстрак- ции	надкритиче- ским CO ₂	дихлормета- ном
Общее содержание смол, %	30,3	4,3	89,9	88,5
Мягкие смолы, %	26,6	1,3	96,5	82,0
α -кислоты, %	12,6	0,2	98,9	39,5
β -кислоты, %	14,0	1,1	94,4	42,5
Твердые смолы, %	3,7	3,0	19,0	6,5

мышленности использование непосредственно перцев связано с рядом неудобств, и в настоящее время часто используют экстракты из перцев. Экстракт при этом после разбавления должен обладать органолептическими свойствами исходного продукта. В пищевой промышленности для целей экстракции из перцев обычно используют дихлорметан.

Экстракт, выделенный из черного перца П. Хюбертом и О. Г. Витстуном представлял собой пасту желтого цвета с очень выраженным запахом перца. Детальное описание результатов проведенной работы и сравнение их с данными промышленного метода можно найти в работе [Hubert P., Witzthum O. G., 1978]. Степень экстракции углекислым газом пиперина, основного компонента черного перца, составила 98%. Из мускатных орехов также с помощью CO₂ было получено светло-желтое масло с ароматом мускатного ореха. Степень экстракции масла надкритическим флюидом была высокой. Следует также отметить использование CO₂ для извлечения соевого масла из сои.

Очень интересна и богата фактическим материалом работа [«A quick...», 1978]. Авторами этой работы [Stahl E., Schilz W., Schulz E., Willing E.] была создана аппаратура для микроэкстракции веществ надкритическими флюидами до 400 кгс/см², в которой в качестве детектора использовались пластины тонкослойной хроматографии. На этой аппаратуре была определена растворимость в углекислом газе, закиси азота, этилене и специальном фреоне большого числа нелетучих и термолабильных соединений и выяснены условия их экстракции из природных веществ. Подбирались соединения, различающиеся по молекулярной массе, числу и природе функциональных групп. Так как при давлениях, превышающих 400 кгс/см², струя газового раствора, выходящая из экстрактора, нарушала целостность хроматографического слоя на пластине, то для экстракции веществ при давлениях до 2000 кгс/см² был создан другой аппарат. В нем вместо хроматографической пластинки применялась воронка, набитая кварцевой ватой. Вещество из газовой фазы оседало на вате и затем экстрагировалось растворителем.

Исследованию подвергались ароматические углеводороды, фенолы, ароматические карбоксильные кислоты, пирены и липиды. Их растворимость уменьшалась с увеличением молекулярной массы и особенно при введении в молекулу полярной функциональной группы. Так, производные бензола, соединенные с тремя фенольными гидроксильными группами, еще экстрагировались, так же как и соединения с одной карбоксильной и двумя гидроксильными группами. Соединения с одной карбоксильной и тремя или более гидроксильными группами углекислым газом не экстрагировались.

Исследовались также вещества, экстрагируемые надкритическим CO_2 из цветов ромашки, масла из семян подсолнечника и кунжута, из сырого кофе и многих других природных веществ. Установлено, что экстракция алкалоидов из ряда веществ более эффективно осуществляется N_2O , а не CO_2 . Для уменьшения растворяющей и увеличения селективной способности надкритического вещества возможно использование добавок к нему, например аммиака.

В последнее десятилетие в Англии разрабатывается метод получения экстракта из угля с помощью надкритических флюидов, в основном толуола (его критическая температура равна 320°C , а давление — $41,6 \text{ кгс/см}^2$) [Wise W. S., 1970 г.; Bartle K. D., Martin T. G., Williams D. F., 1975; Whitehead J. C., Williams D. F., 1975]. При температуре 350°C из угля извлекается в среднем около 30% продукта, в котором содержится больше водорода, чем в исходном угле, а именно 6,9% вместо 4,9%. Выход экстракта растет с увеличением содержания летучих веществ в угле. Экстракт, полученный с помощью толуола, имеет более низкую молекулярную массу, чем продукт, извлекаемый из угля антрацитовым маслом. Предполагается экстракт, полученный с использованием надкритического флюида, подвергать обработке водородом, который в свою очередь будет получать при газификации остатка после экстракции; экономика этого процесса пока не ясна [Wilke G., 1978].

ПРИМЕНЕНИЕ СЖАТЫХ ГАЗОВ
ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ОТБОРА
КОНДЕНСАТА И НЕФТИ
ИЗ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ И НЕФТЯНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

При разработке газоконденсатных залежей основной задачей является возможно полный отбор конденсата, т. е. жидких УВ, растворенных в пластовом газе. Конденсат представляет значительную ценность как нефтепродукт и как сырье для органического синтеза.

В процессе отбора пластового флюида в залежи происходит падение давления, сопровождающееся выпадением конденсата из газовой фазы в пласте. Для того, чтобы избежать потерь конденсата, газоконденсатные залежи разрабатывают в ряде стран с поддержанием пластового давления, путем рециркуляции отсепарированного газа. При этом пластовое давление поддерживают на уровне, равном или несколько превышающем давление начала конденсации (точка росы) исходной системы. К газу, отобранному из пласта и идущему на циркуляцию, как правило, приходится добавлять некоторое количество постороннего газа для компенсации изменения объема добываемого газа за счет выделения из него конденсата и изменения его коэффициента сжимаемости.

Метод разработки газоконденсатных месторождений с поддержанием давления в пласте путем нагнетания в него газа высокого давления получил название сайклинг-процесса. Он позволяет отбирать из залежи 75—85% конденсата от потенциала и широко применяется в США и Канаде. В СССР этот метод, к сожалению, не применяется.

Эффективность сайклинг-процесса зависит от многих факторов: запасов жидких углеводородов в залежи, пластового давления и величины потери конденсата при снижении давления, геолого-промысловой характеристики коллектора и др.

В капиталистических странах очень важным фактором при выборе метода разработки газоконденсатных месторождений является также и соотношение цен на природный газ и конденсат, так как при сайклинг-процессе добыча пластового газа и, следовательно, его продажа откладывается на ряд лет.

Описание и анализ условий эффективного применения сайклинг-процесса и полученные результаты по многим газоконденсатным месторождениям США и Канады даны в обзорах [Гуре-

вич Г. Р., Миркин М. И., Соколов В. А., 1970; Гуревич Г. Р., Соколов В. А., Шмыгля П. Т., 1976].

Часто сайклинг-процесс применяют после ряда лет эксплуатации месторождения на истощение, т. е. без поддержания пластового давления. В этих случаях обратная закачка газа в пласт позволяет получать высокие отборы конденсата не только из-за предотвращения дальнейшей его конденсации в пласте, но и за счет растворения в нагнетаемом газе ранее выпавшего в пласте конденсата.

Недостаток сайклинг-процесса, заключающийся в невозможности в течение ряда лет использовать газ залежи, частично устраняется в модифицированном методе, предложенном канадскими исследователями [Havlerna Z., 1967] и примененном впервые на месторождении Уиндфор в провинции Альберта (запасы газа в нем 25 млрд. м³, конденсата — 11 млн. м³, содержание конденсата в газе свыше 400 см³/м³).

По новому методу циркуляция отсепарированного газа проводится с самого начала разработки залежи, но объем обратного закачиваемого газа составляет лишь 40—60% от объема добываемого. В связи с этим происходит постепенное падение пластового давления и выпадение части конденсата в пласте.

Предполагается, что с течением времени при дальнейшем снижении давления конденсат не будет выпадать в пласте из-за постепенного изменения общего состава пластовой смеси, приводящего к снижению давления точки росы системы.

Преимуществом метода является утилизация 60—40% добываемого газа с самого начала разработки залежи и растворение выпавшего в пласте конденсата в закачиваемом газе. Объем и состав нагнетаемого в пласт газа целесообразно выбирать таким образом, чтобы изменение состава пластовой смеси обеспечивало несколько возможно большее снижение давления начала конденсации жидких УВ в пласте. В табл. 67 приводится сравнение результатов, получающихся при разработке месторождения Уинфол на истощение, а также при возвращении в него 60 и 100% отбираемого газа.

Канадскими исследователями предложен еще один вариант метода. Это частичный возврат добываемого газа в пласт, заключающийся во введении в циркулирующий природный газ некоторого количества углекислого газа. Введение СО₂ в углеводородный газ вызывает понижение начального давления конденсации, так как при равных температуре и давлении углекислый газ растворяет жидкие УВ в большем количестве, чем метан.

Расчет показал, что отбор конденсата от потенциала при закачке в пласт 60% отобранного газа лишь незначительно меньше отбора при 100%-ном возврате газа.

Для увеличения добычи нефти из нефтяных пластов также используется нагнетание в них природного углеводородного и углекислого газа. Эти методы используются в качестве вторичных

Расчетные показатели разработки месторождения Уинфол
различными способами
[Гуревич Г. Р., Соколов В. А., Шмыгля П. Т., 1976]

Показатели	Истощение	Сайклинг-процесс с возвра- том	
		60%	100%
Конечная дата изучения	1/1 1980 г.	1/1 1977 г.	1/1 1978 г.
Суммарная добыча газа, млрд. м ³	13,0	26,28	28,6
В том числе:			
сухого	—	13,1	16,5
жирного	13,0	17,0	17,1
Суммарная закачка сухого газа, млрд. м ³	—	13,1	16,5
Давление на конец разработки, кгс/ /см ²	112	111	117
Извлечение конденсата (С ₅ +высш.) из пластового газа, млн. м ³	4,1	6,67	7,24
Извлечение конденсата из обогащен- ного газа, млн. м ³	—	0,53	0,08
Суммарное извлечение, млн. м ³ от по- тенциального содержания	4,1 43,0	7,2 75,5	7,32 76,6
Коэффициент охвата	—	68,7	71,9

методов, т. е. для отбора нефти из уже частично истощенных залежей.

В 1955 г. С. Л. Закс провел опыты на модели пласта для извлечения оставшейся в нем нефти путем нагнетания «в пласт» углекислого газа. Опыты проводились при 45°C на природных образцах с нефтенасыщенностью 7—12%, а также на песках, искусственно насыщаемых различными нефтями в количестве от 2 до 6% к весу песка. Увеличение давления газа от 100 до 300 кгс/см² приводило к повышению отбора нефти от 30 до 40% от потенциала.

Для каждой нефти существовало, однако, свое оптимальное давление нагнетания газа, превышение которого не приводило к увеличению отбора нефти. В условиях проведенных опытов асфальтово-смолистые компоненты нефти не растворялись в газе и нефти, выделявшиеся в сепараторе, были светлыми.

В промышленности используются различные варианты нагнетания сжатых газов. По одному из них в залежь нагнетают один природный газ под высоким давлением. При длительном контакте такого газа с пластовой нефтью ее легкие УВ (С₂ — С₆) растворяются в газе, образуя на контакте газ — нефть переходную смешивающуюся зону. Поэтому наличие УВ С₂ — С₆ является непременным условием эффективности процесса, так же как и давление, обеспечивающее образование зоны смешимости. В большинстве случаев давление нагнетания газа превышает 250 кгс/см².

По второму методу вначале в пласт закачивают пропан или бутан (для создания смешивающейся оторочки) и затем нагнетают природный газ. В ряде случаев для увеличения коэффициента охвата пласта вытесняющим агентом вслед за газом нагнетают воду и т. д.

Высокая эффективность этих методов связана с созданием на границе раздела нефть — вытесняющий агент зоны, в которой устранено действие капиллярных сил.

Интересен опыт разработки нефтяного месторождения Суансон-Ривер на Аляске, открытого в 1957 г. [Young R., Fairfie W., Dukstral H., 1977]. При эксплуатации на водонапорном режиме начальное пластовое давление (390 кгс/см^2 , давление насыщения — 95 кгс/см^2) быстро падало и с 1962 г. в пласт начали закачивать газ высокого давления. Сильно недонасыщенная газом нефть при контактировании с сухим газом, нагнетаемым при давлении 350 кгс/см^2 , увеличивалась в объеме в 1,8 раза.

После насыщения нефти газом свободный газ начинает обогащаться компонентами C_2 — C_4 . При движении фронта газа устанавливается непрерывное фазовое равновесие на границе газ — нефть. Область же за фронтом вытеснения является зоной двухфазного течения, а вблизи нагнетательной скважины образуется зона, в которой вся нефть вытеснена и растворена при непрерывной прокачке газа. В общей добыче увеличивается доля нефти, добываемой за счет растворения остаточной нефти, и это сказывается в уменьшении плотности добываемой нефти с $0,840$ до $0,825 \text{ г/см}^3$.

В опытах с природным газом, богатым гомологами метана, наблюдаются большие отборы нефти и при значительно более низких давлениях.

Азот является нежелательным компонентом нагнетаемого газа, а присутствие в газе CO_2 способствует лучшему растворению в нем нефти. При движении газа по пласту, содержащему богатую легкими фракциями нефть, растворяющая способность газа постепенно увеличивается.

В последнее десятилетие начал особенно интенсивно разрабатываться метод увеличения нефтеотдачи путем нагнетания в залежь углекислого газа. Углекислый газ непосредственно не смешивается в нефтью в пластовых условиях, но по мере продвижения по пласту в углекислом газе все больше растворяются легкие УВ нефти и одновременно газ растворяется в нефти. Этот процесс приводит к образованию переходной зоны, и при длительном контакте возможно полное смещение CO_2 с нефтью. Так как углекислый газ растворяет УВ лучше, чем метан и сухой природный газ, то давление смесимости при нагнетании в пласт CO_2 всегда ниже, чем при закачке сухого природного газа.

Известно много вариантов технологии этого метода: непрерывное вытеснение нефти углекислым газом, вытеснение нефти оторочкой углекислого газа, которая проталкивается чистой или

карбонизированной водой, попеременное закачивание CO_2 и воды и др.

Варианты метода преследуют цель уменьшить расход углекислого газа, который не является дешевым газом. Над разработкой различных вариантов метода нагнетания углекислого газа для увеличения отбора нефти работало много исследователей [Pirson S., 1941 г.; Holm Z., 1959, 1963, 1976 гг.; Menzie D., Nielson R., 1963 г.; Забродин П. И., Раковский Н. Л., Розенберг М. Д., 1967; «Применение...», 1977 и др.].

Первый промысловый опыт был проведен в США в штате Нью-Йорк в 1949 г. и были получены положительные результаты. В 1964 г. компанией Union Oil на месторождении Мид-Строун был применен вариант метода с оторочкой газа CO_2 . Объем оторочки равнялся 15% порового объема. За оторочкой закачивалась карбонизированная вода и рассол. Средняя остаточная нефтенасыщенность в зоне, охваченной CO_2 , равнялась 5—10%.

Самый крупный эксперимент по нагнетанию CO_2 в нефтяные пласты начат в США в 1972 г. компанией Chevron Oil на площади Сакрок месторождения Келли-Снайдер. Обзор промышленного внедрения метода закачки CO_2 на различных месторождениях в США сделан в работе [Рыжик В. М., 1979].

Опыты по нагнетанию углекислого газа в нефтяные пласты, начатые в 1969 г., проводились и ВНР на опытном участке месторождения Будафа. В настоящее время этот метод получает в ВНР более широкое применение.

Промысловый опыт по вытеснению нефти CO_2 в Советском Союзе проводится в восточной части Туймазинского месторождения. Работа начата в 1971 г. и продолжается до настоящего времени.

Окончательно пока еще нельзя составить полного представления о возможностях вытеснения нефти углекислым газом. Не отработана и оптимальная технология метода. Однако уже установлено, что CO_2 вытесняет значительную часть нефти, оставшейся в пласте после заводнения.

Венгерские и советские специалисты В. Балинт, А. Бан, Ш. Долежал, П. И. Забродин и др. (1977 г.) пришли к следующим выводам.

Нефтеотдача, достигнутая вытеснением нефти CO_2 при давлениях более 65 кгс/см^2 , значительно превышает нефтеотдачу при обычном заводнении (с увеличением давления нагнетания газа нефтеотдача возрастает).

Вытеснением нефти оторочкой углекислого газа с применением метода заводнения можно достичь более высокой нефтеотдачи, чем при непрерывной закачке чистого углекислого газа и карбонизированной воды.

При вытеснении нефти оторочкой углекислого газа нефтеотдача может быть на 50—100% больше, чем при обычном заводнении, если удельный расход углекислого газа составлял не менее

46 м³ на 1 м³ нефти, что соответствует примерно 4% порового объема.

Источником CO₂ могут быть природные месторождения углекислого газа, химические заводы (например по производству аммиака), отходы газификации угля и др.

Предполагается, что в ближайшем будущем основными источниками CO₂ в США будут природные месторождения углекислого газа. Промышленная разведка и разработка их начинается. Существенный рост добычи нефти в США с применением CO₂ ожидается только начиная с 1990 г. К концу столетия намечают получать методом закачки CO₂ от 40 до 60 млн. м³ нефти в год. Для достижения этого уровня в течение ближайших 10 лет потребуется разведать запасы CO₂ от 570 до 850 млрд. м³ [Рыжик В. М., 1979].

РОЛЬ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ В ОБРАЗОВАНИИ ЗАЛЕЖЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

В этой главе рассматриваются научные основы роли сжатых природных газов в образовании залежей УВ.

По современным представлениям залежи нефти и газа формировались путем аккумуляции УВ, образующихся при преобразовании остатков органических веществ (ОВ), захороненных в рассеянном состоянии в осадочных породах.

Содержание УВ в осадочных породах невелико (табл. 68). В нефтегазоносных областях оно несколько выше. Например, в глинистых и карбонатно-глинистых нефтематеринских породах каменноугольного и девонского возраста Волго-Уральской нефтегазоносной провинции количество УВ, определенное К. Ф. Родионовой, составляет 0,084 и 0,035% соответственно.

Очевидно, что собрать эти рассеянные УВ в залежь могут только процессы, имеющие очень широкое распространение в природе и длительно действующие.

Известны различные предположения о механизме процессов извлечения и переносе рассеянных УВ из материнских пород в коллектор, называемых процессами первичной миграции. Их рассмотрению и критическому анализу посвящен ряд монографий

Таблица 68

*Ориентировочные субкларки компонентов ОВ для осадочных пород континентального сектора стратисферы (КСС)
[Вассоевич Н. Б., 1973]*

Породы	Доля в сложении КСС, %	Содержание в %		
		С _{орг} в породе	хлороформного экстракта в породе	жидких и твердых УВ в породе
Глинистые	51,4	0,9	0,06	0,02
Алевритовые	16,3	0,45	0,03	0,01
Песчаные	13,7	0,2	0,016	0,005
Карбонатные	18	0,2	0,03	0,012
Соли, сульфаты	0,3	0,1	0,01	0,003
Угли ископаемые	} 0,3	67	0,8	0,15
Горючие сланцы и др.		16,5	1,0	0,2
Все породы КСС (без эффузивных)	100,0	—	—	—

и статей [Соколов В. А., 1948 г., Ван-Тайл Ф. М., Паркер Б. Г., Скитерс И. И., 1948 г.; Гербер М. И., Двали М. Ф., 1961; Линецкий В. Ф., 1965, 1974; Гуревич А. Е., 1969 и др.]. По современным представлениям наиболее реальным процессом миграции на глубинах осадочного чехла до 1,5—2,0 км является перенос УВ водой, а на больших глубинах — извлечение их и перенос сжатыми природными газами.

В связи с тематикой книги ниже рассматриваются лишь представления о первичной миграции УВ в виде раствора в сжатом, газе. Такие представления развивались В. А. Соколовым (1948 г.), М. А. Капелюшниковым (1954 г.), М. И. Гербер и М. Ф. Двали (1961 г.), М. И. Гербер и Т. П. Жузе (1963 г.), Т. П. Жузе и Т. П. Сафроновой (1967 г.), С. Н. Белецкой (1964, 1967 гг.) и др.

Для того чтобы показать реальность этого вида первичной миграции, необходимо обосновать реальность его отдельных этапов. Главными из них являются: извлечение рассеянных УВ из материнских пород газами и перенос УВ в виде раствора в газе в коллектор. Для выяснения первой стадии процесса проведено большое число работ с породами различного возраста, различного литологического состава, богатыми и бедными ОВ и УВ. Эти работы опубликованы и потому можно остановиться только на их основных выводах. В большинстве случаев исследования¹ осуществлялись со смесями метана с пропаном (20—25%) при 100°C и 300 кгс/см². Для сравнения помимо газовой экстракции все исследуемые породы экстрагировались в течение 50 ч хлороформом.

Опыты, проведенные с различными породами в одинаковых условиях опыта (100°C, 300 кгс/см²)¹, с одинаковым количеством газа, прошедшего через породу (2,5 порового объема), показали следующее [«Изучение битумоидов...», 1966].

1. Битумоид, извлеченный из пород разного возраста и различного литологического состава сжатым газом, содержит большое количество УВ с температурой кипения до 300°C. При равном объеме газа, прошедшего через породы, (2,5 поровых объема), отношение легких УВ к более тяжелому битумоиду изменялось от 0,5 до 2,0.

2. Первые порции газового экстракта из всех пород сильно обогащены метано-нафтеновыми углеводородами по сравнению с содержанием их в хлороформном экстракте. При дальнейшем прохождении газа через породу извлекаемые фракции постепенно обеднялись метано-нафтеновыми УВ и обогащались ароматическими и смолистыми веществами. Асфальтены в экстракте отсутствовали.

Среднее количество битумоидов (легкого и тяжелого), извле-

¹ Описание установки и методики работы дано в [«Изучение битума, извлеченного из осадочных пород сжатыми углеводородными газами», 1963].

ченного из 1 кг породы (известняков, мергеля и сузакских сланцев)¹, составляло в начале опыта от 0,2 до 1,3 г, при этом в 1 м³ сжатого газа растворялось от 0,6 до 3,8 кг битумоида. Количество извлеченного продукта равнялось около 12% от хлороформного экстракта. По составу смесь, извлеченная из породы газом, резко отличалась от смеси, извлеченной хлороформом. В первом, как правило, значительно больше углеводов и меньше асфальтово-смолистых веществ, чем во втором. Экстракт, извлеченный из породы газом, по своему групповому составу был похож на нефть.

Интересные особенности в составе обнаруживали продукты, извлекаемые из пород углекислым газом [Белецкая С. Н., 1963, 1964 гг.]. Этот газ занимает промежуточное положение между метаном и пропаном по способности растворять метано-нафтеновые и ароматические углеводороды.

Количество жидких компонентов, переходящих в раствор в условиях опыта в сжатом СО₂, колеблется от 4,0 до 66,5% от хлороформного экстракта (или от 0,012 до 6,47 г/кг породы) и определяется в основном типом ОВ и степенью его метаморфизма. В составе газовых экстрактов из воздушно-сухих пород имеются масляные компоненты (75—100%) и смолистые соединения (25—0%).

Присутствие воды в породе (5—30%) способствует большему переходу в газовый раствор компонентов ОВ, в частности, увеличивается выход ароматических УВ, гетероатомных соединений, а также порфириновых комплексов. Опыты экстракции УВ из пород с крупным дроблением (куски 3×1,5 см) и мелким (0,15×0,20 мм) показали, что в экстракцию вовлекаются битумы не только с поверхности кусков, но и из всего объема [Белецкая С. Н., 1964 г.]. Это объясняется большой диффундирующей способностью газа. Все опыты показывают возможность извлечения сжатыми газами УВ, находящихся в рассеянном состоянии в материнских породах.

Для выяснения второй стадии процесса первичной миграции углеводов, а именно для проверки возможности переноса газом растворенных в нем УВ, через породы различной литологии и проницаемости также осуществлено большое число опытов при пластовых параметрах. Они проводились на установке, состоящей из трех основных аппаратов высокого давления: сосуда равновесия, приемного сосуда и картодержателя [Жузе Т. П., Сафронова Т. П., 1967].

В сосуде равновесия, снабженном плавающим поршнем и электромагнитной мешалкой, готовили раствор смеси индивидуальных углеводов в сжатом газе. Затем раствор этот вытесняли поршнем в промежуточный сосуд, где сжимали до давления, превышающего давление в сосуде равновесия (во избежание выпадения жидких УВ в породе во время фильтрации).

¹ Содержание хлороформного экстракта в известняках составляло 0,049—0,059; в мергеле — 1,06% и в сузакских сланцах — 2,26% на породу.

Исследуемая порода, набитая в трубку из бензотермостойкой резины, монтировалась внутри кернодержателя. Объемное сжатие породы в трубке, моделирующее горное давление, осуществлялось нагнетанием глицерина в пространство между стенками кернодержателя и трубкой. Давление газового раствора на входе и выходе керна контролировалось образцовым манометром.

Газ из промежуточного сосуда поступал в кернодержатель, проходил через породу (при постоянном перепаде давления на концах кернодержателя) и поступал в охлаждаемые ловушки, где конденсировались растворенные в газе жидкие углеводороды, а газ направлялся для измерения его объема в газовые бюретки или газовые часы.

В течение опыта систематически отбирали пробы жидкости из ловушек и газа на анализ. Опыт заканчивали, когда составы входящего в породу и выходящего из нее газовых растворов становились одинаковыми. Опыты проводились с песчаными, песчано-глинистыми, глинистыми, карбонатными сухими и влажными породами различной проницаемости, от десятых до десятитысячных миллидарси [«Изучение закономерностей...», 1963; Сафронова Т. П., Жузе Т. П., Сушили А. В., 1972].

На рис. 56 приведены кривые, показывающие изменение содержания жидких УВ в газе в процессе его движения через породу. Фильтровался раствор, содержащий смесь углеводородов ($n-C_6$, C_6H_{12} , $n-C_9$, $C_6H_{11}CH_3$ и $C_6H_5CH_3$) в метане. Общее количество жидких УВ составляло 349 г/м^3 . Кривые показывают, что в начальный период газовый раствор, выходящий из породы, сильно обеднен жидкими УВ по сравнению с исходным. По мере фильтрации количество переносимых газом УВ увеличивается и приближается к исходному. Вследствие большей адсорбирующей способности глинистого материала содержание жидких УВ в газе (при равных поровых объемах прошедшего раствора) в опыте с менее глинистой породой значительно выше, чем в опыте с породой, богатой глиной (кривая 2).

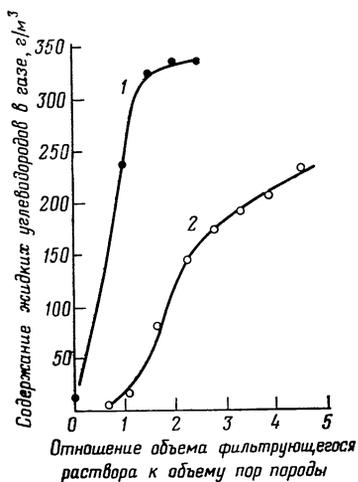


Рис. 56. Кривые изменения содержания жидких УВ в газе в процессе его движения через породу [Сафронова Т. П., Жузе Т. П., Сушили А. В., 1972]

Порода, состоящая из: 1 — 30% монтмориллонитовой глины, 70% маршалита, 2 — 70% монтмориллонитовой глины, 30% маршалита

На рис. 57 показано изменение относительного содержания компонентов в смеси в зависимости от объема раствора, прошедшего через различные породы. С

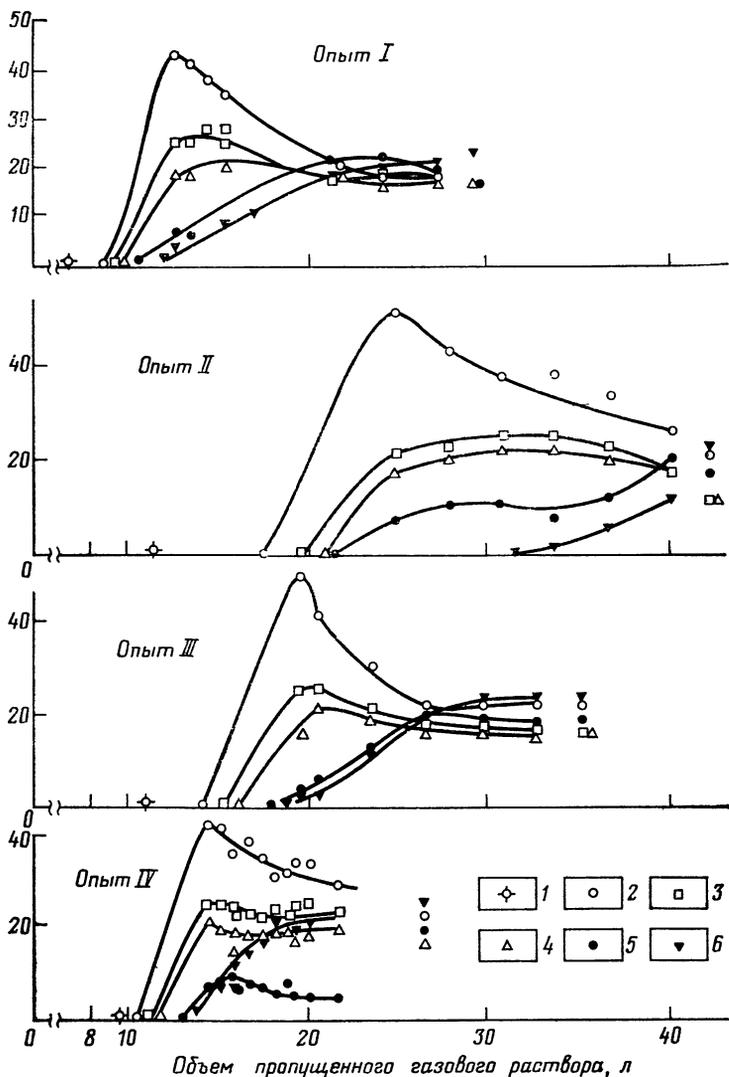


Рис. 67. Изменение относительного содержания компонентов в газовой смеси в зависимости от объема раствора, прошедшего через сухие породы [Сафронова Т. П., Жузе Т. П., Сушилилин А. В., 1972]

1 — метан, 2 — н-гексан, 3 — циклогексан, 4 — метилциклогексан, 5 — н-нонан, 6 — толуол
 Состав пород — количество монтмориллонита и смеси маршалита с кварцевым песком, %: 1—67 и 29 (+4% H_2O); 2—70 и 30; 3—30 и 70; 4—0 и 100

увеличением содержания монтмориллонита в породе объем газового раствора, при котором выравниваются составы исходного и выходящего из породы раствора, увеличивается.

Метан и относительно более легкие УВ, слабее адсорбирующиеся на породе и имеющие более высокие коэффициенты диффузии, опережают другие компоненты смеси, движущиеся через породу. Поэтому вначале доля их в газовом растворе, выходящем из породы, велика, но по мере появления других УВ доля их уменьшается до тех пор, пока при дальнейшей фильтрации концентрация всех углеводородов в растворе не сравняется с их начальной.

Время появления более высокомолекулярных УВ, а также их начальная концентрация в растворе, прошедшем породу, определяются степенью их адсорбируемости на породе. Из УВ разных групп, но с одинаковым числом атомов углерода в молекуле первыми из породы выходят *n*-парафиновые УВ, затем нафтеновые и позднее ароматические. Но если УВ разных групп имеют резко различные молекулярные массы, то на породе будут задерживаться УВ с наибольшей молекулярной массой.

Содержание влаги в породе снижает ее адсорбирующую способность, и, как следствие, наблюдается уменьшение объема раствора, при котором выравниваются составы исходного и конечного растворов.

Все приведенные здесь материалы подтверждают возможность сжатых газов извлекать рассеянные УВ из материнских пород и переносить их через сухие и влажные породы, в том числе глинистые с очень малой проницаемостью.

Иногда высказываются сомнения в реальности такого механизма первичной миграции УВ в связи с предполагаемым недостаточным количеством в осадочных породах газов в свободной фазе, способной к перемещению. В связи с этим необходимо более подробно рассмотреть количественное соотношение газовых и жидких УВ в осадочной толще земли. Предварительно приведем некоторые данные о количестве природного газа, необходимого для растворения 1 кг смесей жидких УВ при ряде температур и давлений (эти данные были рассчитаны по экспериментальным материалам главы IV, табл. 69).

Таблица 69

Количественные соотношения газа и смеси жидких УВ при растворении

Плотность смеси жидких УВ, г/см ³	Плотность газа, г/л	Давление, кгс/см ²	Температура, °С			
			50	100	130	160
0,783	0,864	200	13,5	9,2	7,3	4,8
0,783	0,864	400	2,8	2,2	1,7	1,1
0,864	0,802	400	—	6,3	—	—
С.864	С.864	400	4,4	—	—	—
0,853	0,967	400	2,4	—	—	—

Какие природные газы могут принимать участие в переносе углеводородов из материнских пород в коллекторы осадочных пород? Это газы, которые образуются при преобразовании рассеянного и концентрированного (угли) ОВ, находящегося в осадочных породах, а также газы, поднимающиеся из глубин по разломам. Рассмотрим первый источник с количественной стороны.

Уже говорилось, что по современным представлениям УВ образуются из остатков ОВ, захороненных в рассеянном состоянии в осадочных породах, главным образом глинистых и карбонатных. При постепенном погружении осадочных пород, сопровождающемся повышением их температуры и давления, происходят диагенетические и катагенетические преобразования ОВ с образованием газообразных и жидких УВ. Выход и состав генерируемых УВ зависит от природы ОВ (гумусового, сапропелевого или смешанного гумусово-сапропелевого), степени его преобразования и пластовой температуры.

Условия образования УВ по разрезу осадочной толщи нефтегазоносных бассейнов неодинаковы. В самой верхней части разреза важнейшую роль в образовании УВ играют биохимические процессы. Ниже образование УВ обусловлено термическими и термокаталитическими процессами.

В. А. Соколовым (1948, 1966, 1972 гг.) были выделены четыре зоны: верхняя биохимическая, где образуется метан и углекислый газ; переходная (до 1—1,5 км); термокаталитическая нефтегазовая, где под действием температуры, давления и катализа образуются нефть и газ (до 6 км) и метановая (6 км и глубже). Границы этих зон не фиксированы по глубине, поскольку они зависят от геотермического градиента каталитических свойства пород и ряда других условий.

На рис. 58 дана схема вертикальной генерации УВ, построенная Н. Б. Вассоевичем (1974 г.) по современным материалам многих исследователей. На ней главная зона нефтеобразования охватывает стадии углефикации Д, Г и частично Ж с постепенным переходом вверх и вниз. Зона образования газоконденсатных месторождений расположена ниже главной зоны нефтеобразования и соответствует стадиям частично Т и К (МК₃ и МК₄). Существенно знать (насколько это позволяют имеющиеся данные) количественные соотношения жидких и газообразных УВ, генерируемых на различных стадиях преобразования рассеянного ОВ.

Общая масса ОВ в осадочных породах континентального сектора стратисферы составляет по подсчетам [Вассоевич Н. Б., 1973] $(115 \div 120) \cdot 10^{16}$ т. Основная часть ее представлена рассеянным ОВ. Масса ОВ, растворимая в органических растворителях, т. е. битум, составляет примерно $2 \cdot 10^{14}$ т, а общие запасы нефти — $n \cdot 10^{12}$.

Запасы бурых и каменных углей оценены [Хант Дж. М.,

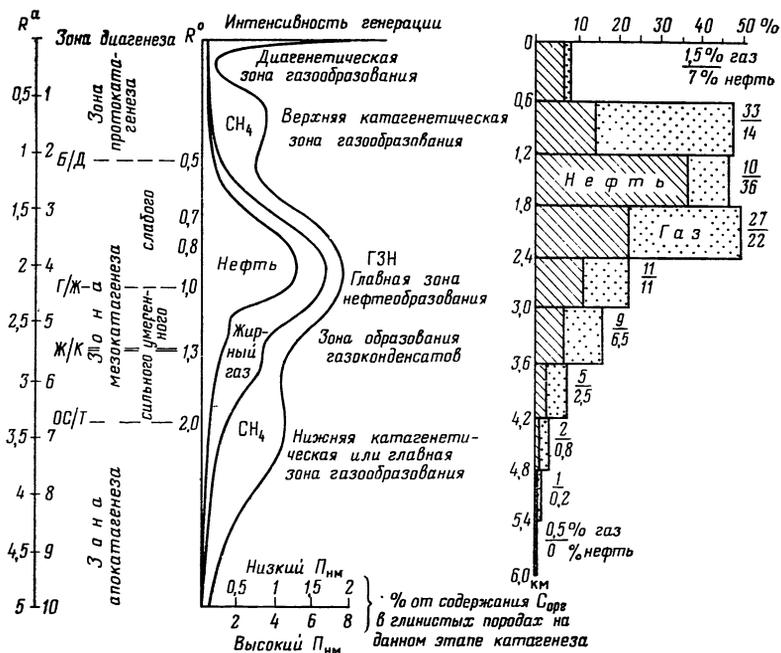


Рис. 58. Принципиальная схема вертикальной зональности генерации метана, жирного газа (C_2-C_4) и нефти органическим веществом в процессе литогенеза [Вассоевич Н. Б., 1974]
 Б, Д, Г, Ж, К, ОС, Т — марки углей, использованные как показатели степени катагенеза (метаморфизма) ОВ по шкале углефикации, разработанной для Донбасса; отражательная способность витринита: R^o — в масле, R^a — на воздухе; P_{HM} — нефтематеринский потенциал

1962 г.] в $0,6 \cdot 10^{14}$ т. Соотношение между содержанием $C_{орг}$ в осадочной толще земной коры и запасами углей и нефтей (также пересчитанными на $C_{орг}$ равняется $100 : 0,3 : 0,026$ [Вассоевич Н. Б., 1973]. Расчеты по углям относились только к их концентрированной форме. Не учитывалось количество рассеянных мелких включений угольного вещества. Между тем в некоторых отложениях оно велико и составляет более 2% от объема пород [Ермаков В. И., Кабанова З. В., 1975].

Приведенные данные показывают, что общая масса жидких УВ составляет лишь малую долю рассеянного ОВ. Общая масса газов в осадочных породах равна по расчетам В. А. Соколова¹ (1966 г.) $21,4 \cdot 10^{13}$ т, из них $4,3 \cdot 10^{13}$ т метана, $9,3 \cdot 10^{13}$ т углекислого газа и $7,7 \cdot 10^{13}$ т азота. На долю горючих газов, сосредоточенных в газовых, нефтегазовых и каменноугольных ме-

¹ Для гранитной и базальтовой оболочек приведены следующие данные: общая масса газа $7,8 \cdot 10^{15}$ т, из них $CO_2 - 6,3 \cdot 10^{15}$, $CH_4 - 0,015 \cdot 10^{15}$ т и $N_2 - 0,5 \cdot 10^{15}$ т.

сторожениях, приходится около $4 \cdot 10^{11}$ т. Следовательно, запасы газов в скоплениях промышленного значения составляют лишь небольшую часть, рассеянных в осадочных породах. Общее количество газов, содержащихся в углях, оценивается величиной около 10^{11} т. Количество метана, насыщающего угольные пласты, может быть очень велико и достигать 100 м^3 на 1 т угля. Оно увеличивается с глубиной залегания угольного пласта.

Оценка роли угленосных толщ в формировании газовых залежей проводилась рядом исследователей [Лидин Г. Д., 1968; Васильев В. Г., 1969 г.; Vokhoven C., Theeuwen H., 1966].

Месторождения каменных и бурых углей являются, по мнению И. Л. Эттингера (1965, 1966 гг.), своеобразной газогенерирующей областью земной коры.

Газ содержится также и в битуминозных глинистых сланцах. Так, например, запасы газа, которые можно извлечь при существующей технике добычи из глинистых мелкозернистых сланцев, на территории Аппалачского геологического бассейна оцениваются в 8 трлн. м^3 [Morse W. F., 1976]. Экспериментальные исследования образования жидких и газообразных УВ при искусственном катагенезе рассеянного ОВ и углей установили, что нагревание образца породы с рассеянным ОВ в опытах приводит к изменению его состава, качественно сравнимому с природными катагенетическими преобразованиями рассеянного ОВ и углей. Существует также представление о большом сходстве в процессах диагенеза и катагенеза между углями и рассеянным ОВ в природных условиях [Успенский В. А., Радченко О. А., 1947 г.; Успенский В. А., Индебом Ф. Б., 1958 г.; Розина Е. А., 1967; Парпарова Г. М., 1963.; Welte D. H., 1973; Marquis F., Vandebrook M., 1971 и др.].

Поэтому степень катагенетических превращений рассеянного ОВ многие исследователи характеризуют теми же стадиями, что и угли¹ (табл. 70).

Приведем несколько примеров искусственного катагенеза различного типа ОВ, а также углей с целью выяснения относительных количеств генерируемых при этом жидких и газообразных УВ.

В Таллинском политехническом институте был осуществлен нагрев двух образцов битуминозных сланцевых аргиллитов с органикой, предположительно, сапропелевого характера [«Опыт...», 1976]. Керновый материал был отобран с глубины 1250—1260 м (I-й образец) и с глубины 1571—1591 м (2-ой образец). Породы I-го образца не подвергались нагреву выше 44°C , а второго — выше 58°C . Содержание $C_{\text{орг}}$ в них равнялось 5,52% и 8,52% соответственно. Образцы нагревали в атмосфере

¹ В. И. Горшков не разделяет мнение о наличии единой глубинной зональности метаморфизма углей и ОВ пород в бассейнах различного типа и возраста [Горшков В. И., 1978].

Сопоставление марок углей с градациями катагенеза
[Вассоевич Н. Б., 1975]

Стадии и подстадии литогенеза	Градации	Стадии углефикации	Содержание летучих в углях, вес. %
Диагенез	ДГ	Торф	—
Протокатагенез ПК	ПК ₁ ПК ₂ ПК ₃	Б ₁ — мягкая Б ₂ — матовая Б ₃ — блестящая	— — —
Мезокатагенез МК	МК ₁ МК ₂ МК ₃ МК ₄ МК ₅	Д — длиннопламенная Г — газовая Ж — жирная К — коксовая ОС — отощенно-спекающаяся	≥ 37 ≥ 35 27—35 18—27 14—22
Апокатагенез АК	АК ₁ АК ₂ АК ₃ АК ₄	Т — тощая ПА — полуантрацитовая А — антрацитовая То же	9—17 < 9 — —

гелия при 190°C в течение 90, 180, 270 и 320 сут. До и после прогрева породу экстрагировали хлороформом и затем спирто-бензолом. При вскрытии трубок с породой после опыта из них выделялся под давлением газ. Максимальное количество углеводородных фракций было получено при нагреве в течение 90—180 сут. При более длительном нагреве количество их уменьшалось. Авторы опыта отмечают, что при нагреве образцов при температуре 190°C из 1 г породы отщеплялось примерно 1,5 мл газа, в основном CO₂. На долю других газообразных соединений приходилось не более 3—4%. По количеству газа и масляных компонентов, генерируемых из 1 кг породы, можно было рассчитать их весовые соотношения. Если за плотность газа принять плотность углекислого газа, то эти весовые отношения равны для 1-го образца 1,58, для 2-го — 2,84.

Из полученных данных следует, что незрелое ОВ на начальных стадиях катагенетических превращений генерирует количество газа, которое может растворить часть образующихся при этом жидких УВ при соответствующих давлениях.

М. Байор, М. Г. Рикбер [Вајор М., Riquebert M. H., 1968 г.] исследовали влияние температуры на преобразование битуминозного сланца (C_{орг} = 29,9%), который не погружался ниже 300 м. Размолотый сланец экстрагировали эфиром, освобождая

Результаты опытов искусственного катагенеза
незрелого битуминозного сланца

Температура, °С	Выход в г на 1 кг сланца				Количество углеводородных газов, образующихся при генерации 1 г жидких УВ, г	Общее количество газов, образующихся при генерации 1 г жидких УВ, г
	хлороформного экстракта	углеводородного газа	CO ₂ +H ₂	жидкие УВ ¹		
200	9	0,8	7,84	4,5	0,177	1,92
250	11,7	1,4	14,60	5,58	0,232	2,86
300	23,9	3,4	23,68	11,95	0,284	2,26
350	48,5	9,3	30,85	24,25	0,383	1,65
400	23,9	65,6	41,50	11,95	5,49	8,96
500	20,0	123,9	46,00	10,00	12,39	16,99

¹ Рассчитано нами, исходя из среднего содержания масел в хлороформном экстракте в 50%.

ли от карбонатов и повторно экстрагировали. При этом был получен порошок, состоящий из минеральных веществ и керогена. Шесть навесок этого порошка (каждая в отдельности) нагревались в атмосфере азота. Степень нагрева равнялась 50°С, и на каждой из них образец выдерживали в течение 4 ч.

Первый образец нагревали до 200°С, второй — до 250°С и т. д. Полученные результаты (табл. 71) показывают, что образование хлороформного экстракта непрерывно возрастает при нагреве образца до 350°С, а затем резко падает.

При температуре до 350°С выход углеводородных газов увеличивался медленно, а выше 350°С — быстро. Генерация кислых газов при температурах до 350°С была выше, чем углеводородных, а при более высоких температурах — ниже. К указанным выше величинам температур надо относиться с осторожностью из-за очень быстрого нагрева образцов в опытах. Можно полагать, что при более медленном нагреве образцов наблюдаемые явления сдвинулись бы в область более низких температур. С этой оговоркой рассмотрим количество углеводородных газов и общее количество газов, образующихся при генерации 1 г жидких УВ, представляющих наибольший интерес для рассматриваемого в этой главе вопроса.

Если учитывать образование только углеводородных газов, то нужны высокие температуры, чтобы генерировалось количество газа, достаточное для растворения образующихся жидких УВ. Если же расчет вести на общий выход газа (что правильнее, так как жидкие УВ растворяются в углекислом газе лучше, чем в метане), то и при более низких температурах газа образуется достаточно для растворения довольно значительной части генерированных жидких УВ.

Остановимся еще на работе [«Катагенез...», 1976], авторами которой воспроизводился процесс газообразования в породах с рассеянным ОВ, в горючих сланцах и в углах разного состава и различных стадий углефикации. Исследуемые образцы, весом 500—600 г, измельчались, десорбировались, подвергались механическому давлению в 1000 кгс/см² и нагревались последовательно до температуры 100, 150, 200 и 250°C. Нагрев на каждой температурной ступени продолжали до прекращения газовыделения. Масштабы газообразования в породах с рассеянным ОВ сильно изменялись в зависимости от глубины отбора образца. На небольших глубинах (буроугольная стадия) эти масштабы были сопоставимы и даже превышали генерацию газов концентрированным ОВ. Газы, образовавшиеся при нагреве пород с разным типом рассеянного ОВ, были почти одинаковы и состояли из углекислого газа (50—95%), азота, водорода и углеводородного газа, содержащего все компоненты от С₁ до *n*-С₆. Выход газов составил 11—17 л в растворе на 1 кг ОВ, максимум — 25,5 л, а выход жидких УВ 40—80 мл на 1 кг ОВ гумусового типа и 190 мл на 1 кг вещества сапропелевой природы. Если принять массу 1 л газа в 1,5 г, то на 30 г образующегося газа генерируется 48 г жидких УВ в случае гумусового ОВ и 152 г при сапропелевом типе. Эти соотношения неблагоприятны для растворения жидких УВ в газе.

На образцах, отобранных с глубин 2—2,2 км (майкопская свита) газообразование резко возросло и достигло больших значений: 210 л на 1 кг ОВ. Соответственно увеличилась и доля углеводородных газов в расчете на 1 кг ОВ в породах, отобранных до 700—1180 м. В образцах пород той же свиты, но отобранных с глубин 3,9—5,2 км, образование газов уменьшилось до 10—17 л на 1 кг ОВ. Очевидно, что условия для первичной миграции УВ в виде раствора в газе наиболее благоприятны на длиннопламенной стадии углефикации ОВ.

В. А. Соколов, В. Ф. Симоненко и Н. Д. Гуляева (1977 г.), изучив газообразование у углей различных стадий углефикации, пришли к выводу, что интенсивность генерации газа углями последовательного углефикационного ряда протекает неравномерно, но в определенной последовательности, в которой различают три этапа: первый этап (стадии углефикации Б—Д) отличается наиболее интенсивной генерацией газов, в составе которых доминирует (до 90%) двуокись углерода и присутствует метан. Второй этап (стадия Г—ОС) отличается образованием гомологов метана, содержание которых в отдельных случаях достигает 80%. На этом этапе реализуется значительная часть газопроизводящего и весь нефтепроизводящий потенциал гумусовых углей. Третий этап (стадии Г—А) характеризуется значительным выделением метана и прекращением образования его гомологов. По мнению авторов, он соответствует главной

глубинной фазе метанообразования, связанной с конечными стадиями углефикации и катагенеза ОБ.

Расчетной оценкой масштабов газообразования при углефикации занимались многие исследователи [Mott R. A., 1943 г.; Patteisky K., 1951 г.; Успенский В. А., 1954, 1956 гг., Рогозина Е. А., 1967 г., 1969; Козлов В. П., Токарев Л. В., 1961; Корчагина Ю. И., 1976 г.; а также Welte D. H., 1966; Mc Iver Juntgen H., Karweil J., 1966 и др.]. Большинство из этих работ посвящено углям различных стадий преобразования. Расчеты проводились по уравнениям материального баланса по данным об изменении элементарного состава углей в процессе их углефикации с учетом состава газов в угольных шахтах и результатов опытов по искусственному старению углей.

Эти расчеты представляют большой интерес, так как генерируемые углями газы при их перемещении в осадочных породах могут по пути движения растворять и переносить жидкие УВ, образуемые рассеянным ОБ.

По данным В. П. Козлова и Л. В. Токарева (1961 г.), количество метана, генерируемого при образовании 1 т бурого угля средней степени углефикации, составляет 68,3 м³. При переходе бурого угля в каменный выделяется 161 м³/т, а при превращении каменного угля в антрацит — 198,9 м³/т. На основе этих расчетов авторы оценили генерирующую способность углей Донбасса в 36 трлн. м³.

По мнению ряда исследователей, газ многих газовых месторождений обязан своим происхождением метаморфизму углей [Лидин Г. Д., 1968; Васильев В. Г., 1969 г.; Vokhoven C., Theeoven H., 1966; Juntgen H., Karweil J., 1966 и др.].

В. И. Ермаковым и З. В. Кабановой (1975 г.) была определена интенсивность газообразования в угленосных формациях молодых платформ. Они нашли, что на территории Северного Кавказа широко распространены зоны с плотностью газообразования от 1500 до 300 млн. м³/км². На территории западной части Средней Азии плотность газообразования за счет угольного вещества ниже-среднеюрских отложений составляет (по подсчетам этих авторов) около 1200 млн. м³/км².

Все приведенные выше данные свидетельствуют об огромных количествах газа как углеводородного, так и углекислого, генерируемого рассеянным и концентрированным ОБ в процессах их превращений.

Однако надо учитывать, что не весь образующийся газ может участвовать в переносе жидких УВ из материнских пород в коллектора. Часть газа адсорбируется вмещающей породой и керогеном, часть растворяется в поровой воде и часть остается в свободном поровом пространстве. Только газ, остающийся в свободной фазе после всех перечисленных процессов, может участвовать в растворении и переносе жидких УВ.

Вопрос накопления газов в углях различной степени превращенности, характеризующейся выходом летучих, рассмотрен в работе [Jüntgen H., Karweil J., 1966 г.].

Для этого авторы работы определили: сколько газа генерируется углем той или иной степени углефикации, какая часть этого газа адсорбируется внутренней поверхностью угля и сколько остается в порах породы, т. е. какое количество его накапливается в углях.

На рис. 60 приведены кривые генерации метана и углекислого газа углями различных степеней углефикации, а на рис. 59 сопоставлены количества генерируемого углем газа и накапливающегося в углях. Разность этих величин равна количеству свободного газа.

Из рис. 59 видно, как резко повышается количество генерируемого метана со степенью углефикации углей, характеризующейся уменьшением выхода летучих. Увеличение выхода CO_2 , превышающее выход метана на стадиях малой превращенности углей, происходит с ее ростом значительно медленнее, чем выход метана.

Из рис. 60 следует, что при 100°C и давлениях ниже 1000 кг/см^2 количество образовавшегося газа для углей, характеризующихся выходом летучих, начиная с 30% (MK_3) и до 5% (AK_3 — AK_4), намного превышает количество газа, накапливающегося в углях.

В связи с рассматриваемым вопросом интерес представляют данные М. К. Калинко и С. П. Левшуновой (1977 г.) об адсорбции газообразных УВ на породах разных стадий литогенеза. Они нашли, что в адсорбированном состоянии в нефтематеринских породах (известняках, глинистых известняках, доломитах и известковых глинах) средне-верхнедевонских и турнейских отложений Волго-Уральской провинции сохраняется от 20 до $50 \text{ см}^3/\text{кг}$ газообразных УВ или 0,4—0,6% от генерированных. Для среднекаменноугольных отложений Оренбургской области, характеризующихся органическим веществом гумусового или гумусово-сапропелевого типа, содержание адсорбированных углеводородных газов ниже — от 5 до $15 \text{ см}^3/\text{кг}$.

Остановимся еще на растворимости углеводородных газов и углекислого газа в пластовых водах. В табл. 72 приведены данные о растворимости метана в дистиллированной воде и в слабоминерализованной воде хлоркальциевого типа, содержащей 26,1 г солей в 1 л. Присутствие в воде даже небольшого количества солей заметно снижает растворимость в ней метана. При больших концентрациях солей, характерных для пластовых вод в нефтегазоносных областях, растворимость метана в водах резко уменьшается.

Растворимость углекислого газа в воде значительно выше, чем метана (табл. 73).

Содержание в воде солей уменьшает растворимость в ней

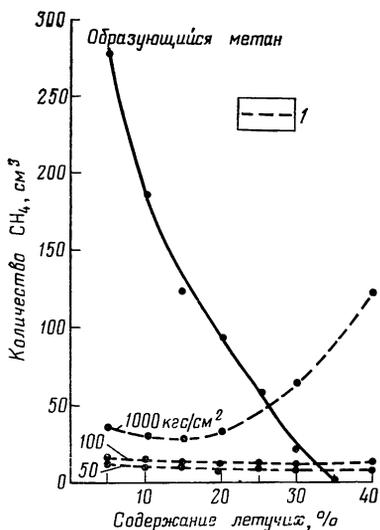


Рис. 59. Сравнение образующегося газа (при нормальных условиях) с накапливаемым при 100°C и разных давлениях в зависимости от степени углефикации угля [Jüntgen H., Karweil J. 1966]

1 — кривые накопленного метана при 100°C

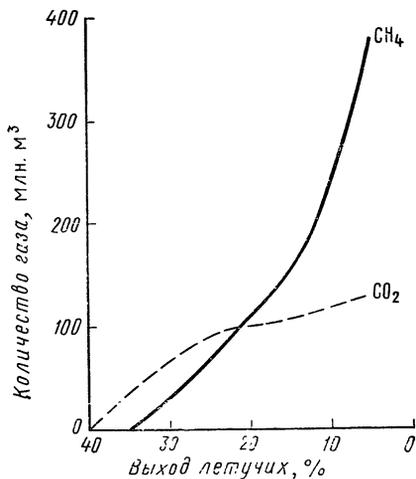


Рис. 60. Выделение газа пластом угля мощностью 1 м и площадью 1 км² в зависимости от степени углефикации угля [Jüntgen H., Karweil J., 1966]

Т а б л и ц а 72

Растворимость метана¹ в воде при различных температурах и давлениях, л/кг Н₂О [Сергеевич В. И., Жузе Т. П., 1975 г.]

Давление, кгс/см ²	Дистиллированная вода			Пластовая вода		
	Температура, °С					
	50	70	100	50	70	100
50	0,90	0,85	0,89	0,82	0,74	0,76
100	1,63	1,59	1,62	1,53	1,41	1,43
200	2,82	2,68	2,74	2,53	2,35	2,40
300	3,57	3,47	3,58	3,20	3,08	3,10
400	4,10	3,87	4,02	3,72	3,50	3,60

¹ Метан содержал примесь СО₂ и N₂ в сумме 2%.

углекислого газа. Добавка к воде 10% хлористого кальция снижает растворимость в ней СО₂ в среднем в 1,5—2,5 раза в зависимости от температуры и давления (рис. 61).

Рассматривая растворимость в воде метана и углекислого газа, надо иметь в виду, что поровая вода нефте- и газомате-

Растворимость углекислого газа в дистиллированной воде, л/кг H_2O
 [Wiebe R., Gaddy V., 1941 г.]

Давление, кгс/см ²	Температура, °С			Давление, кгс/см ²	Температура, °С		
	50	100	200		50	100	200
51,7	17,2	10,2	—	207,7	29,1	25,7	30,7
103,3	25,6	17,7	15,2	413,3	33,3	32,4	50,4

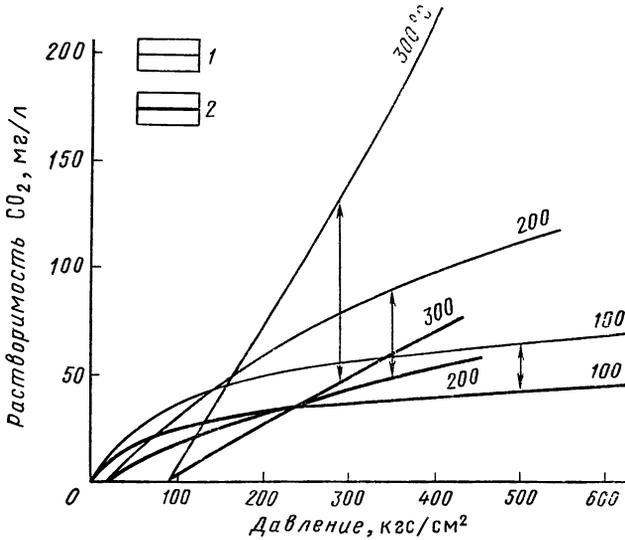


Рис. 61. Изотермы растворимости CO_2 в воде и в 10,1%-ном растворе $CaCl_2$ [О. О. Малинин, 1959 г.]

1 — вода, 2 — раствор

ринских пород в условиях постепенной углефикации рассеянного ОБ может быть насыщена газами уже на самых ранних стадиях его превращения.

Все приведенные выше материалы свидетельствуют об огромных количествах газа, генерируемого рассеянным и концентрированным ОБ. О том, какие значительные количества газа находятся в свободном состоянии, можно судить по его запасам в газовых и газоконденсатных месторождениях. На путях миграции при формировании этих месторождений газ может совершить большую работу по растворению и переносу жидких УВ. С этими двумя явлениями связано в первую очередь образование газоконденсатных месторождений.

Формирование газоконденсатных залежей возможно при протекании ряда природных процессов, например при преобра-

зовании ОВ материнских пород, приводящем к генерации значительно большего количества газообразных УВ, чем жидких; при благоприятных условиях по давлению и температуре жидкие УВ растворяются в газе, и смесь может перемещаться в коллектор в виде однофазной газоконденсатной системы. Такой тип генерации УВ, по мнению многих исследователей, имеет место на стадиях катагенеза ОВ пород МК₃ и МК₄ (мезокатагенез), расположенных между зонами интенсивного нефтеобразования (мезокатагенеза) и газообразования (протокатагенеза). Залежи с флюидом такого происхождения называют первичными газоконденсатными залежами. Обычно содержание конденсата в газе у них невелико.

По мнению авторов работы [Максимов С. П., Ботнева Т. А., Калинин М. К., 1977 г.] первичные газоконденсатные залежи связаны с преимущественно газогенерирующими толщами, содержащими рассеянное ОВ гумусового или смешанного сапропелево-гумусового состава или ОВ сапропелевого характера на ранней стадии преобразования. Можно ожидать, что при преобразовании гумусового ОВ образующиеся конденсаты будут содержать больше ароматических УВ, чем конденсаты, генерируемые сапропелевым ОВ. В качестве первичной газоконденсатной залежи рассматривают, например, залежи Котур-Тепе и Камышлджа, расположенные в нижних частях разреза Прибалханского района на глубине свыше 3000 м, с конденсатом, не отличающимся по составу от нефти. Газоконденсатные системы могут также формироваться при миграции через породы, содержащие достаточно преобразованное ОВ постороннего газа. Известны залежи, в которых сосуществуют газоконденсатная и жидкая фазы. Если размер нефтяной фазы значительно больше размера газовой, то такую залежь называют нефтегазоконденсатной. При малых же запасах нефти в оторочке залежь называют газоконденсатной залежью с оторочкой. Образование месторождений такого типа моделировалось экспериментально (Т. П. Жузе, Г. Н. Юшкевич, 1961—1963 гг.).

Полагают, что в значительном числе случаев такие залежи образовались в результате контакта газа с нефтью и их рассматривают как вторичные. Но оторочки в залежи могут иметь и другое происхождение. Они могут образовываться, например, при воздымании территории, где находится конденсатная залежь. Падение давления в системе, возникающее при этом, понижает растворяющую способность газа, и из газовой фазы выделяется часть наиболее труднорастворимых в газе компонентов. Такие оторочки получили название оторочек конденсатного генезиса; жидкая фаза может возникать и в процессе латеральной и вертикальной миграции газоконденсатных систем. Содержание конденсата в ловушках, лежащих по пути миграции газоконденсатной системы в направлении снижения давления, постепенно уменьшается, плотность его понижается, и гам

ма содержащихся в нем углеводородов сужается. Оторочки предположительно газоконденсатного генезиса, как правило, характеризуются низкой плотностью, незначительным количеством неуглеводородных компонентов и высоким выходом светлых фракций с повышенной температурой начала кипения. Содержание ароматических и нафтеновых УВ в таких оторочках выше, чем в соответствующих им по температурам кипения фракциях нефти.

Примером залежи с оторочкой конденсатного генезиса может послужить залежь в XIII горизонте месторождения Газли. Примером газоконденсатной залежи с большой нефтяной оторочкой является залежь в VII горизонте Карадагского многопластового месторождения, в VIII горизонте которого нефтяная оторочка значительно меньше. В отложениях части залежи, занимаемой конденсатным газом, содержится в рассеянном состоянии остаточная тяжелая нефть. Такое же явление обнаружено и в газоконденсатном Оренбургском месторождении (P_1-C_3), расположенном в южной части Волго-Уральской провинции. Возможны два объяснения этого факта: либо указанные месторождения были раньше нефтяными, а поступавший в них газ частично вытеснял нефть или частично растворял ее, либо раньше это была газонефтяная залежь, превратившаяся в газоконденсатную при погружении на большую глубину.

Примером газоконденсатной залежи с нефтяной оторочкой может послужить также Вуктылское месторождение (P_1+C_3), расположенное в Тимано-Печорской области ($\rho_{пл}=350$ кгс/см², $t_{пл}=52^\circ\text{C}$). Содержание конденсата в его газовой фазе высокое — 500 см³/м³. В залежах с нефтяной оторочкой газовая фаза обычно богата конденсатом, и для него характерно высокое содержание парафиновых УВ и относительно небольшое ароматических.

С увеличением глубины залегания залежи количество конденсата в ее газовой фазе возрастает. Это объясняется увеличением растворяющей способности газов с возрастанием степени их сжатия. Для иллюстрации приведем данные по Новопортовскому газоконденсатному месторождению (Южно-Ямальная нефтегазоносная область). В этом месторождении открыто 11 залежей, приуроченных к юрским, валанжинским и альбским отложениям; сверху вниз по разрезу концентрация конденсата в газовой фазе этих залежей возрастает. В газах залежи альбских отложений (глубина 800 м) конденсат не обнаружен, но имеется оторочка конденсатного генезиса. В залежи верхневаланжинских отложений содержится 22 см³/м³ конденсата, в нижневаланжинских — 100—190 см³/м³ и в юрских — 290 см³/м³. Во всех отложениях выявлены оторочки легкой нефти.

В заключение следует отметить, что образование газоконденсатных месторождений представляет собой процесс, широко распространенный в природе. Они начинают встречаться на

глубинах, где пластовые давления достаточны для проявления растворяющих свойств у природных газов. В платформенной части Предкавказья газоконденсатные залежи выявлены на глубинах от 970 до 3400 м, в северных и восточных частях Западно-Сибирской низменности на глубинах 1600—3700 м; в Средней Азии они обнаружены на глубинах от 770 до 2500 м.

Малая вязкость газоконденсатных флюидов обуславливает возможность их перемещения на большие расстояния в сторону пониженного давления.

Предполагается, что масштабы латеральной миграции газоконденсатного флюида могут достигать сотни километров. Масштабы вертикальной миграции ограничиваются единицами и десятками километров.

Большой интерес представляет газоконденсатные месторождения, в которых пластовым газом является в основном углекислый газ. Ранее уже было показано, что этот газ в сжатом надкритическом состоянии хорошо растворяет УВ.

В Шаимском районе Западной Сибири имеется газоконденсатная Южно-Семивидовская залежь (пласт II, J₃), в газе которой содержится 73,1% углекислого газа, 5,8% азота, 18,5% метана и 2,6% гомологов метана. В начальных пластовых условиях ($p=183$ кгс/см², $t=85^{\circ}\text{C}$) содержание конденсата (плотностью 0,766 г/см³) в газе составляло 50 см³/м³. В других месторождениях южной части Западно-Сибирской провинции также получены значительные дебиты газа с преобладанием углекислого газа [Нестеров И. И., Салманов Ф. К., Шпильман К. А., 1971 г.; Старобинец И. С., 1974].

Еще больше углекислого газа в газе газоконденсатного месторождения Мак-Калум, расположенного на севере центральной части Колорадо (США) в меловых отложениях на глубине 1520—1630 м. Пластовый газ содержит 91,9% CO₂, 2,9% N₂, 3,5% CH₄ и 1,7% гомологов CH₄. Запасы месторождения — 5,7 млрд. м³ газа. Первоначальное содержание конденсата в нем составляло 122,7 г/м³. С 1951 по 1976 г. суммарная добыча на этом месторождении составила 141 млрд. м³ CO₂ и 1,07 млн. м³ конденсата и нефти [Russ R. R., 1976].

Подробное рассмотрение газоконденсатных месторождений Советского Союза с анализом условий их формирования и подробной характеристикой состава конденсатов дано в работах [Чахмахчев В. А., 1963 г.; Старобинец И. С., 1967 г., 1974; А. Г. Дурмишьян, 1967 г., 1979].

РОЛЬ НАДКРИТИЧЕСКИХ ВОДЯНОГО ПАРА
И ГАЗОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ
ИЗ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ
В ОБРАЗОВАНИИ ЭНДОГЕННЫХ
РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В настоящее время нет единого мнения о процессах эндогенного рудообразования. Имеются два принципиально различных представления по этому вопросу. Некоторые исследователи считают, что источником металлов являются сами породы, слагающие земную кору, и металлы извлекаются из этих пород в процессе их метаморфизма. Большинство же геологов придерживается мнения, что источником металлов служат магматические расплавы, проникающие в земную кору с больших глубин. Магма по современным данным представляется расплавом трудно и легко летучих соединений, окислов Si, Al, Ti, Mg, Ca, K и Na. Она обогащена тяжелыми металлами Ni, Cu, Co, Cr, V и другими, и в ней растворены летучие соединения, в основном водяной пар, CO₂, Cl, F, B и др.

Рассматриваются три различных пути формирования рудных месторождений из магматических расплавов. Одни месторождения образуются путем кристаллизации рудных минералов из магматического расплава при его охлаждении. Образование других месторождений, пневматолитовых, связывают с действием летучих соединений магмы. Третий тип месторождений, так называемый гидротермальный, формируется путем переноса соединений металлов горячими водными растворами.

В настоящее время существуют две основные гипотезы об источнике летучих соединений, принимающих участие в извлечении и переносе рудных веществ.

По наиболее распространенной гипотезе принимается, что металлоносные существенно водные флюиды отделяются от магматического расплава в процессе его внедрения и кристаллизации, т. е. они непосредственно связаны с интрузивом. По второй гипотезе надкритические флюиды поступают, как и магма, из глубин по разломам или ослабленным зонам, по которым внедряется магма. Предполагается, что с надкритическими флюидами выносятся многие металлы и металлоиды, образующие при снижении температуры и давления залежи руд.

В связи с тематикой книги мы остановимся на вопросах, имеющих отношение к генезису месторождений пневматолито-

вого типа, начав с рассмотрения состава летучих компонентов магмы.

СОСТАВ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ МАГМЫ

О составе летучих компонентов магмы дают представления газы, выделяющиеся из нее при извержениях вулканов. Газы вулканов многократно изучались. Состав их очень разнообразен, и чем выше температура газов и чем меньше они загрязнены воздухом, тем более восстановленными они являются. В наибольших количествах в вулканических газах содержатся пары воды, CO_2 , H_2 , CO , SO_2 , H_2S , HCl , S и HF . В меньшем количестве присутствуют борная кислота, NH_3 , CH_4 , CS_2 , J , Br , F и др.

Сравнительные сведения о составе летучих компонентов магмы приведены в работе [Кравцов А. И., Оникиенко С. К., 1975]. Там же помещены данные Е. С. Шепарда о содержании главных летучих компонентов, выделявшихся из лав Гавайских вулканов. Пробы были отобраны из лав вакуумным способом при температуре 1200°C . Содержание компонентов колебалось в следующих пределах, %: H_2O — 70, 9—81, 76; CO_2 — 6, 24 — 15, 30; CO — 0,04 — 8,28; N_2 — 0,28—7,21; F — 3,61—14,11; H_2 — 0,38—6,18; S — 0,24—1,67; Cl — 0,13—1,15. Примерно такой же состав летучих компонентов дан в [Мейсон Б., 1971].

Совсем недавно детальное исследование состава газов, выделяющихся из магмы, было проведено во время крупного извержения группы вулканов Толбачика на Камчатке. Скорость истечения газов при извержении достигала 100—200 м/сек [Смирнов В. И., 1976]. Извержение сопровождалось фонтанами и потоками расплавленной базальтовой магмы. Температура лав в их истоках колебалась от 1000 до 1200°C , температура газовых струй, бивших из кратеров, достигала 1500°C . Средняя скорость восхождения мантийного материала вулканов составляла 100—150 м/ч.

Из базальтовых лав Толбачика были отобраны и проанализированы пробы газов, которые оказались чисто ювенильными эндогенными магматическими летучими соединениями. На 88—94% они состояли из паров воды с температурой 980— 1020°C . Среди возгонов, отобранных из лавовых потоков Северного и Южного прорывов, были обнаружены: самородная сера (S), галоидные соединения: ральстонит $[\text{Na}(\text{Mg}, \text{Al}_5)_6 \cdot \text{F}_{12}(\text{OH})_6]$, сальвинит (KCl), галит (NaCl), NH_4Cl , кремезит $[(\text{NH}_4\text{K})_2\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}]$, атакимит $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$, параатакимит $(\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O})$, меланоталлит (CuCl_2), молизит (FeCl_2); окислы: тенорит (CuO), гематит (Fe_2O_3); соли: афтиталит $[(\text{KNa})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2]$, эвхлорин $[(\text{KNa}_2)\text{SO}_4 \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}]$, халькокианит (CuSO_4), хальканит ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); сульфиды: реальгар (Ag_2S), аурипигмент (As_2S_3).

Состав ювенильных вулканических газов жидких лав
Толбачинского извержения
(об. % при нормальных условиях) [«Химизм...», 1978]

Номер пробы	Температура, °С	H ₂ O	HF	HCl	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂	NH ₃	N ₂	O ₂	N ₂ /O ₂
1	980	88,39	0,003	0,10	0,11	0,001	0,14	—	0,001	8,97	2,24	4,0
2	1020	94,02	0,060	0,36	0,06	0,004	0,15	0,55	—	3,91	0,89	4,4

Содержание микроэлементов в возгонах было выше, чем в конденсатах и водных вытяжках из пеплов.

Экспозиции новых Толбачинских вулканов (судя по составу конденсатов, возгонов и водных вытяжек из пеплов) включают в повышенных концентрациях Cu, Zn, Pb, Ag и Sn.

Более детальный состав выделяющихся газов показан в табл. 74.

Проба 1 была отобрана 16/XII 1975 г. из истоков лавовой реки в 400 м от конуса, а проба 2 отобрана 22/XII 1975 г. в 1000 м от конуса. Окись углерода в газах обнаружена не была. Концентрация Cl⁻ намного превышала концентрацию F⁻. Количество SiO₂ и CO₂ сопоставимо с содержанием Cl⁻. Таким образом, отмечает В. И. Смирнов, налицо все компоненты для возникновения хлоридных, сернистых и углекислых комплексов.

По заключению С. И. Набоко с галоидными газами из магмы выносятся Cu, Li, Be, Se, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Pb, Cd, Fe. Хлор и фтор образуют химические соединения (FeCl₃ и SnF₄), которые более летучи и лучше растворяются в паре, чем соответствующие им окислы и силикаты. С сернистыми газами выходят Na, K, V, а также другие металлы. В надкритическом паре переносятся Si, Mg, As, Pb, Ag, Co, Ni, Mo, Bi, Te, Li, Sc.

В конденсатах магматических газов определены: в десятках граммов на литр — Cl, в граммах на литр — F, в сотнях мг — Al, Na, K (в составе катионов Na⁺ примерно в 3 раза больше, чем K⁺), в десятках мг — Ca, Mg. Среди металлов повышенное содержание имеют Fe, Zn, Cu. Отмечается, что соотношение концентраций этих элементов соответствует соотношению этих металлов в вулканических рудах колчеданных месторождений, ассоциированных с базальтоидным магматизмом.

Отношения — вода : газы : металлы в пробах газа Южного прорыва составляли 1000 : 63 : 0,1.

Последовательность выделения газов из магмы в общем случае определяется их критической температурой и в значительной мере зависит от степени растворимости летучих в расплаве. Критические параметры некоторых наиболее летучих

соединений из числа возможных компонентов магмы приведены в табл. 75.

Т а б л и ц а 75

Критические параметры ряда летучих соединений из числа возможных компонентов гранитной магмы [Говоров И. Н., 1964]

Соединение	Критические параметры		Соединение	Критические параметры	
	температура, °С	давление, кгс/см ²		температура, °С	давление, кгс/см ²
H ₂	-239,9	12,8	SiCl ₄	233,0	37,1
SiF ₄	-14,1	36,7	SnCl ₄	318,7	37,0
BF ₃	-12,3	49,2	AlCl ₃	363	—
CO ₂	31,0	72,9	H ₂ O	374,2	218,3
HCl	51,4	81,5	SbCl ₃	(486)*	—
H ₂ S	100,4	88,9	SbF ₃	(595)	—
SO ₂	157,5	77,8	HgCl ₂	(608)	—
BCl ₃	178,8	38,2	FeCl ₃	(629)	—
HF	188	68,4	SnCl ₂	(1083)	—
UF ₆	230,2	45,5	ZnCl ₂	(1145)	—
SiCl ₄	233	37,1	PbCl ₂	(1526)	—

* В скобках приведены расчетные величины.

С. И. Набоко (1974 г.) отмечает, что в приповерхностных условиях отделения летучих из силикатных расплавов в парах воды низкой плотности выходят галоидные и серные кислоты, при конденсации которых образуются кислые растворы. При их воздействии на вмещающие породы происходит обогащение вод породообразующими и рудными компонентами.

Вторая группа магматических вод образуется под влиянием летучих, отделяющихся из силикатных расплавов на больших глубинах. В водяном паре высоких параметров хорошо растворимы хлориды щелочных металлов, кремнезем и рудные минералы. Поэтому выделяющийся на больших глубинах надкритический флюид обогащен щелочными металлами, в том числе K, Li, Rb, а также SiO₂, В и рудными компонентами с реакцией, близкой к нейтральной.

СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В МАГМЕ И НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЕЕ ИЗ РАСПЛАВОВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Выше рассматривался состав летучих компонентов, выделяющихся из магмы при вулканических извержениях. Существенно знать и количественную сторону этого процесса.

Перенос больших количеств породообразующих и рудных материалов в принципе может быть осуществлен или большими объемами слабо концентрированных растворов в надкритическом паре и газах, или значительно меньшими объемами кон-

центрированных растворов. Поэтому так важны сведения о количестве воды, поступающей из магматических расплавов в земную кору.

Точные сведения о содержании воды в магме отсутствуют, однако имеются экспериментальные данные о растворимости воды в расплавах кислых и основных изверженных пород в широком интервале температур и давлений. Так, известна работа [Goranson R. W., 1931, 1932 гг.], автор которой определил растворимость воды в расплавах гранита, смеси ортоклаза с SiO_2 и в абсидиане. Растворимость воды в гранитном и базальтовом расплавах изучена в работах [Хитаров Н. И., 1961 г.; «Сравнительная...», 1959 г.; Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б., 1963 г., 1967]; растворимость воды в расплавах альбита и пегматита — в [Burnham C. W., Jahns R. H., 1962 г.], а растворимость в андезитовых и базальтовых расплавах освещена в [Hamilton D. C., Burnham C. W., Osborn E. F., 1964 г.].

Р. В. Горансон [Goranson R. W., 1931 г.] использовал гранит, основными компонентами которого являлись (вес. %): SiO_2 — 73,4; Al_2O_3 — 14,4; FeO — 0,7; CaO — 1,05; Na_2O — 4,0; K_2O — 5,1; TiO_2 — 0,27; P_2O_5 — 0,57; Cl — 0,03; в ничтожных количествах присутствовали S, MnO и BaO (рис. 62, табл. 76).

Изотерма (рис. 62) показывает довольно резкую зависимость растворимости воды в гранитном расплаве от давления. Так, при 900°C и 4080 кгс/см^2 (отвечающих глубине 15 км) в расплаве растворяется до 9 вес. % воды, а при тех же 900°C и 510 кгс/см^2 (~2 км) всего 4%. Влияние температуры расплава на растворимость в нем воды сравнительно небольшое (см. табл. 75). Н. И. Хитаров, А. А. Кадик и Е. Б. Лебедев (1967 г.) исследовали растворимость воды в гранитном расплаве в более широком интервале давлений (рис. 63, 64).

При температуре 1200°C и давлении 10000 кгс/см^2 содержание воды в гранитном расплаве достигало 14%. Из рис. 64

Таблица 76

Влияние температуры на растворимость воды в гранитном расплаве при давлении 1000 кгс/см^2

Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость H_2O , вес. %
600 ± 5	5,96
750 ± 2	6,30
800 ± 9	5,94
900 ± 10	5,70
$1000 \pm 2,5$	5,50
$1200 \pm 4,0$	4,83

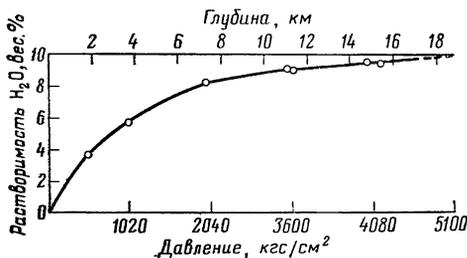


Рис. 62. Изотерма растворимости воды в гранитном расплаве [Goranson R. W., 1931 г.]

следует, что изобары растворимости являются кривыми с минимумом. Так, например, при 1000 кгс/см^2 растворимость воды в расплаве при 900°C выше, чем при 1000°C . Положение минимума меняется с изменением давления. При 1000 кгс/см^2 минимум растворимости наблюдается при 1100°C , а при 5000 кгс/см^2 — примерно при 1000°C . В связи с этим авторы отмечают, что выделение воды может происходить при охлаждении высокотемпературной магмы до температурного минимума, а затем при снижении давления в магме и при кристаллизации расплава.

Опыты этих авторов показали, что при температуре 900°C и давлениях от 3000 до 1000 кгс/см^2 количество воды в гранитном расплаве больше, чем в базальтовом. При 1000°C различие содержания в них воды уменьшается. При 900°C и снижении давления с 3000 до 1000 кгс/см^2 базальтовый расплав выделяет большее количество воды в интервале от 3000 до 2000 кгс/см^2 , а гранитный — в интервале от 2000 до 1000 кгс/см^2 , т. е. базальтовая магма отдает воду на большей глубине. При 1000°C количества воды, выделяющейся основным и кислым расплавами, при снижении давления с 3000 до 2000 кгс/см^2 сближаются, но все же у базальтового расплава количество остается большим. Понижение давления на основной расплав с 2000 до 1000 кгс/см^2 при температуре 1000°C снижает растворимость воды с $3,4$ до $2,4$ вес. %. С дальнейшим уменьшением давления эта величина еще больше понижается.

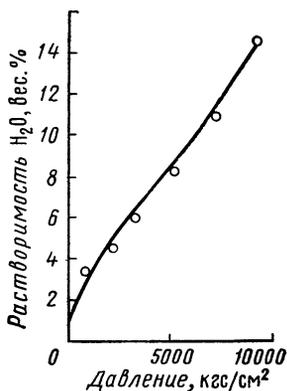


Рис. 63. Растворимость воды в гранитном расплаве при 1200°C [Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б., 1967]

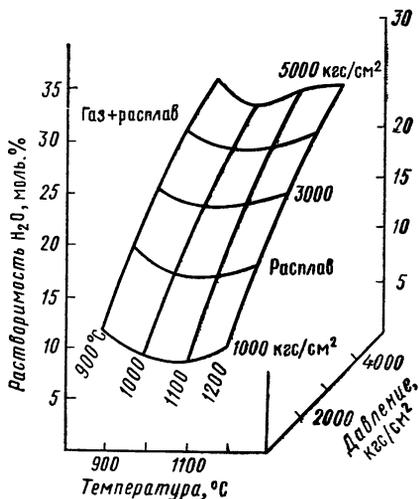


Рис. 64. $p-t-N$ диаграмма растворимости воды в гранитном расплаве [по Н. И. Хитарову]

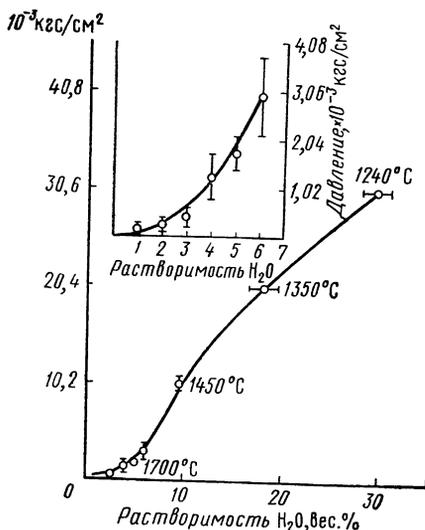


Рис. 65. Растворимость H_2O в природном и синтетическом диопсиде [Rosenhauer M., Eggler D. H., 1975]

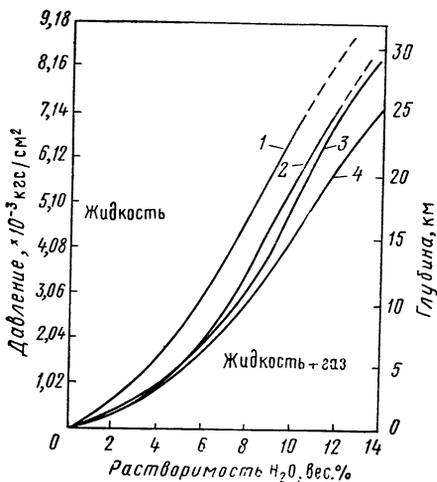


Рис. 66. Кривые растворимости воды в расплавах разного состава [Burnham C. W. 1967]

в альбите (3) при 698—870°C и пегматите (4) при 660—720°C [Burnham C. W., 1967].

Все приведенные выше данные растворимости воды в кислых и основных силикатных расплавах являются максимальными, так как по условиям опытов расплавы полностью насыща-

Д. Л. Хамилтон, С. В. Барнхем, Е. Ф. Осборн [Hamilton D. L., Burnham C. W., Osborn E. F., 1964 г.] при изучении растворимости воды в базальтовом и гиперстен-авгитовом расплавах нашли, что при 1100°C и 1020 кг/см² в базальтовом расплаве растворяется 3,1 вес. % H_2O , а при давлении 6120 кг/см² — 9,4%. В андезитовом расплаве при температуре 1100°C и давлениях 1020, 2040, 3060 и 5400 кг/см² растворимость соответственно равна 4, 5, 6, 7, 4 и 10,1% H_2O . Особенности плавления породы диопсидового состава в присутствии H_2O и CO_2 и растворимости этих компонентов в основном силикатном расплаве рассмотрены в работе [Rosenhauer M., Eggler D. H., 1975]. Этими авторами исследовался природный и синтетический диопсид. На рис. 65 представлена кривая растворимости H_2O в расплаве диопсида при температурах солидуса 1240°C и давлении примерно 30 тыс. кг/см². Максимально обнаруженная в этих условиях растворимость составляла примерно 30%. На рис. 66 представлены кривые растворимости воды в различных изверженных породах: базальте (1) и андезите (2) при 1100°C в функции давления;

лись водой. В природе содержание воды в магме может быть и ниже. Но если магма и недонасыщена водой, то в процессе ее кристаллизации остаточный расплав становится насыщенным водой, а ее избыток выделяется в виде свободной водной фазы — надкритического пара. Выделение этой фазы в процессе кристаллизации изверженных пород называют иногда «вторым кипением» [Bowen N. L., 1933 г.; Burnham C. W., 1967].

Количество пара, выделяющегося из расплава, зависит от содержания в нем воды, от его массы, исходной температуры и давления, а также от интервала температур и давлений, при которых происходит кристаллизация. Размеры магматического тела являются существенным фактором, определяющим время остывания интрузии и тем самым время, в течение которого из кристаллизующегося расплава выделяется вода. Вследствие более облегченного разряжения внутреннего давления на поверхности земли в эффузивном процессе отделение водяного пара (и других флюидов) происходит быстрее, чем в интрузивном. Последний процесс происходит в более замкнутой системе и потому понижение температуры и давления в нем происходит более медленно и равномерно. Кристаллизация охлаждающегося интрузива замедляется выделением скрытой теплоты плавления, сопровождающим кристаллизацию и, кроме того, движением масс внутри интрузивного тела вследствие конвекции [Хитаров Н. И., 1967; Whitney J. A., 1975]. Конвекция вызывается не только температурным градиентом, но и различием в плотности расплава, содержащего разные количества воды. Чем больше воды в расплаве, тем меньше его плотность.

Перенос воды в силикатном расплаве путем конвекционных токов может, по мнению Н. И. Хитарова (1967 г.), поддерживать диффузионный поток воды, направленный из магмы во вмещающие породы, или же накопление воды в верхних частях расплава может привести к вскипанию магмы, и тогда вода выделяется в виде свободной фазы.

О том, что магма при кристаллизации теряет воду, свидетельствует малое содержание воды в изверженных породах. Современное содержание воды в изверженных кислых и промежуточных породах Н. И. Хитаров оценивает в 1%. В. А. Кузнецов и А. А. Оболенский (1970 г.) рассчитали (по данным Хитарова Н. И., 1967) количество воды, выделяющейся из 1 км³ интрузива при 1000°C при снижении давления с 2000 кгс/см² до 1000 кгс/см², которое при 1000°C и 2000 кгс/см² равнялось 3,4 вес. %, а при 1000°C и 1000 кгс/см² — 2,4 вес. %. Их расчет показал, что 1 км³ основного расплава выделит в этих условиях несколько десятков миллионов тонн водяного пара. Из интрузива объемом в 100 км³ при тех же условиях выделится примерно 1 трлн. т пара. Можно грубо приближенно подсчитать количество ряда соединений, предполагаемых компонентов магматического расплава, которые могут раствориться и, следова-

Количество веществ, которые могут раствориться в водяном паре, выделяющемся из интрузива

Вещество	Температура, °С	Давление, кгс/см ²	Растворимость, мг/кг	Количество вещества (г), которое может раствориться в	
				2,7·10 ⁷ т воды ¹	2,7·10 ⁹ т воды ²
CaF ₂	500	—	31	837	83700
LiF	430	400	100	2700	270000
NaCl	500	300	400	10800	1080000
SiO ₂	500	1000	20	540	54000
SiO ₂	600	6000	150	4050	40500
SiO ₂	900	6000	670	18090	1809000
Fe ₂ O ₃	500	270	27,7*	0,890	89,0
Mg(OH) ₂	450	350	25,4	0,686	68,6
Mo	1200	—	3,0	81,0	8100
Mo	700	—	0,75	20,25	2025

¹ Вода, выделившаяся из интрузива в 1 км³

² Вода, выделившаяся из интрузива в 100 км³.

* Растворимость Fe₂O₃ в мкг/кг.

тельно, быть вынесены из интрузива количеством пара, указанным выше. К сожалению, сведения, имеющиеся в литературе по растворимости соединений различных металлов в паре, относятся лишь к области невысоких давлений. Результаты расчетов, проведенных для ряда веществ, приведены в табл. 77. Плотность пород интрузива принята в 2,7 г/см³, а количество выделившейся воды в 1% от веса интрузива.

Данные, относящиеся к Fe, Mg и Mo, надо рассматривать как очень сильно заниженные и не только потому, что они относятся к низким давлениям и температурам.

Высокотемпературные газы, выделяющиеся из магматических расплавов, содержащие помимо надкритического водяного пара хлор, фтор, бор и сероводород, могут образовывать с металлами соединения, более растворимые в водяном паре, чем их окислы. Известно также, что в присутствии хлоридов в водной фазе растворимость металлов в ней сильно увеличивается. Кроме того, расчеты сделаны для минимального количества пара, выделяющегося из кристаллизующегося расплава (1%). Для выяснения возможных форм переноса металлов, помимо температур, давления и общего состава рудообразующих растворов большое значение имеет их кислотно-щелочная характеристика. Большинство исследователей полагает, что растворы изменяются от нейтральных и слабо щелочных при очень высоких температурах до кислых при температурах 450—350°C. Объясняется это тем, что в высокотемпературном паре диссо-

циация NaCl, KCl, KOH и NaOH на ионы хотя и значительно слабее, чем при обычных температурах, но выше чем диссоциация на ионы HCl. С понижением же температуры константа диссоциации HCl резко возрастает и это приводит на каком-то этапе к кислой реакции растворов. Изменение кислотно-щелочной характеристики растворов может вызывать изменения состава соединений, в которые входят металлы.

РОЛЬ НАДКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ОБРАЗОВАНИИ ЭНДОГЕННЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Летучие компоненты магмы, особенно водяной пар, а также Cl, F, B и P вызывают большие изменения в составе пород, вмещающих интрузивы. Они вносят в породу растворенные в паре соединения, вызывают образование новых минералов и вымывают из породы легко растворимые в водяном паре минералы или их компоненты. С участием летучих магмы связывают образование пегматитов, грубо кристаллических пород, залегающих в самих интрузивах или в породах, вмещающих эти интрузивы.

Предполагается, что пегматиты кристаллизуются из последних наиболее богатых летучими компонентами порций магмы. Присутствие большого количества летучих соединений вызывает снижение его вязкости и благоприятствует росту крупных кристаллов минералов [Ферсман А. Е., 1940 г.].

Простые по составу нерудные пегматиты образуются при застывании магматических масс в изолированных камерах, т. е. в отсутствие разрывных нарушений в породах, покрывающих интрузивы. Минеральный состав их близок к составу интрузива. При возникновении тектонических подвижек и дополнительном поступлении в простой пегматит летучих компонентов из более глубоких еще не застывших частей материнских интрузий он превращается в рудный пегматит, образуются новые минералы, в том числе редких металлов. В таких пегматитах встречаются руды Li, Be, Ni, Ta, редких земель, частично Sn, Th и др.

Летучие компоненты магмы участвуют и в процессах грейзенизации, которые Д. С. Коржинский (1953 г.) рассматривал как приконтактное выщелачивание массивов наиболее кислых гранитов под действием водяных пород, содержащих фтор. В этом процессе полевой шпат и мусковит превращается в агрегат кварца, топаза, турмалина и лепидолита. В состав грейзенов, кроме кварца и светлой слюды, входят топаз, турмалин, реже берилл и ряд рудных минералов, а также оловянный камень.

Неизбежность пневматолитового этапа в процессе кристаллизации глубинного магматического очага теоретически было обосновано И. Фогтом [Vogt J. H., 1934 г.] и К. Н. Феннером (1937 г.). В. В. Белоусов (1963 г.) писал, что «горячие магма-

тические газы под большим давлением проникают не только в зияющие трещины, но и в мельчайшие поры между кристаллами и зернами окружающих пород, внося с собой в них металлические соединения. Так, вблизи застывающего магматического массива образуются контактовые месторождения металлов. Кроме того, выделяющиеся из магмы летучие вещества вступают в химические реакции с окружающими породами, изменяя их на контактах (процессы альбитизации, грейзенизации и др.)». Однако существование месторождений пневматолитового генезиса многие годы или отрицалось [Линдгрэн В., 1933—1935 г.; Грейтон Л. И., 1946], или вызывало сомнения [Усов М. А., 1933 г.; Смирнов С. С., 1947 г.; Вахрамеев С. А., 1961 г.]. В качестве основного довода выдвигалась предполагаемая слабая растворимость рудных и нерудных компонентов магмы в ее летучих соединениях. В настоящее время этот довод отпадает, так как многочисленные экспериментальные данные подтверждают растворимость в летучих соединениях магмы многих ее компонентов, в том числе металлов. Известно также, что кристаллизация минералов может происходить непосредственно из газовой фазы. Об этом свидетельствуют и продукты деятельности современных вулканов.

Ряд авторов полагает, что выделить группу пневматолитовых месторождений в общей классификации эндогенных месторождений не представляется возможным, так как на пневматолитовый этап позднее накладывается гидротермальный, а для различия этих процессов критерии отсутствуют [Смирнов С. С., 1947 г.; Бетехтин А. Г., 1953 г.; Лазаренко Е. К., Лазько Е. М., Пизиров А. В., 1963 г.]. Действительно, при снижении температуры и давления летучих компонентов магмы, из которых главным является (надкритический) водяной пар, он из однофазного газового состояния переходит вначале в двухфазное, газо-жидкостное, а затем и жидкое состояние. С образующимися водными растворами, к которым могут присоединяться и воды осадочной толщи земли, связано образование гидротермальных месторождений.

По мнению И. Н. Говорова, Н. С. Благодарева (1976 г.), пневматолитовые отложения возникают только в самую раннюю и высокотемпературную стадию постмагматического процесса. Они считают, что альбитизация пород, вмещающих интрузив, знаменует начало сжижения флюидов, а развитие редкометалльных альбитов и грейзенов — переход растворов из надкритического состояния в гидротермальное. Фронтальная слабоминерализованная фаза образует дорудные метасоматозы (скарны, грейзены, пропициты), а концентрированный раствор отлагает следом рудные компоненты. Однако многие геологи признают существование рудных эндогенных месторождений пневматолитового генезиса. К сторонникам этих представлений относятся С. Фог (1934 г.), К. Н. Феннер (1937 г.), Г. Нейман (1948 г.),

Н. П. Ермаков (1950, 1978 гг.), В. А. Николаев (1955 г.), С. Д. Туровский, И. В. Носырев (1961 г.), Л. Н. Овчинников (1968 г.), Е. К. Лазаренко (1963 г.), И. В. Банщикова (1964 г.), Ю. Л. Долгов (1968 г.), Е. М. Лазько (1968 г.), С. И. Набоко (1974 г.)*, В. Н. Смирнов (1976 г.)*, В. Н. Туфанов (1976 г.), К. В. Барнхэм (1974 г.), Г. Д. Холланд (1967 г.), Дж. А. Уатни (1975, 1977 гг.).

В настоящее время существует метод для отличия пневматолитовых месторождений магматического и гидротермального генезиса. Когда кристаллы растут в какой-либо среде (газовой, жидкой или в расплаве) или подвергаются перекристаллизации, то вследствие различных дефектов роста они захватывают небольшие порции этой среды. Их изоляция происходит при росте соседних участков кристалла (первичные включения) или при более поздней перекристаллизации (вторичные включения). Таким образом, каждый этап формирования породы оставляет свой след на составе газо-жидкостных включений в минералах.

Н. П. Ермаков (1950, 1978 гг.) разработал классификацию включений в минералах для определения генетических типов пород. Метод этот широко применяется у нас и за рубежом [Захарченко А. И., 1972; Берзина А. Р., Сотников В. И., 1972 и др.]. Н. П. Ермаков различал затвердевшие включения расплавов, пневматолитовые газовые включения растворов малой плотности, при нагревании гомогенизирующиеся в газовую фазу** (II тип гомогенизации), и гидротермальные включения жидких растворов с пузырьком пара, при нагревании заполняющиеся жидкой фазой (I тип гомогенизации). Пользуясь этим методом, стало возможным отличать минералы пневматолитового генезиса от минералов магматического и гидротермального происхождения.

В качестве характерных особенностей наиболее типичных пневматолитовых образований, отличающих их от гидротермальных, принимается их тесная пространственная и временная связь с конкретными интрузивными массивами. Такая связь, например, отмечалась для рудных месторождений Северного Тянь-Шаня [Туровский С. Д., Носырев И. В., 1963 г.]. Пневматолитовые месторождения в различных регионах мира имеют одинаковый состав, что свидетельствует об едином магматическом источнике их образования.

Большинство пневматолитовых месторождений имеет большую протяженность по глубине и малую по площади. Отмеча-

* В последнее время развиваются взгляды о непосредственном выделении из первичной очень глубоко залегающей магмы надкритического флюида, несущего в растворенном состоянии различные соединения металлов.

** Более детальное описание явлений, которые наблюдаются при гомогенизации включений по II типу, дано в ряде работ [Банщиков И. В., 1964 г., Лазько Е. М., Ляхов Ю. В., Пизнюр А. В., 1968 г.]

ется также, что рудопроявления, которые дают пневматолитовые процессы, резко отличаются от образований, формирующихся из послемагматических гидротермальных растворов. Первые имеют больше общих минералого-геохимических черт с «материнскими» интрузиями.

Важное заключение было сделано В. И. Смирновым при изучении материалов извержения группы вулканов Толбачика о том, что «следует обратить внимание еще на одно обстоятельство — компоненты рудообразующих веществ не выпадают в осадок при преобразовании металлоносной газовой фазы в жидкую, а сохраняются в растворе. Таким образом, вполне возможен вынос рудообразующих элементов из магмы в газовой фазе с последующей ее конденсацией в жидкой раствор за пределами магматических очагов. В связи с этим вполне возможно формирование рудных залежей как из магматогенных минерализованных газов, так и из минерализованных жидких растворов» [Смирнов В. И., 1976].

Рассмотрение различных точек зрения по вопросу существования пневматолитового типа необходимо было сделать, чтобы показать сложность вопроса, а также еще недостаточную его разработанность. Масштаб выноса рудных минералов водяным паром и газами, выделяющимися из магмы, зависит от многих факторов: массы магматического массива, содержания в нем воды и газов и длительности их выделения, связанной с температурой и давлением в интрузиве и окружающих породах, т. е. с условиями остывания магматического расплава. Для мощных интрузий, длительное время существующих в виде расплава, вынос рудных веществ летучими компонентами магмы может быть значительным и достаточным для образования месторождения. Малые по массе интрузии и их быстрое остывание неблагоприятны для образования значительных отложений рудных минералов.

Определению генезиса различных месторождений мешает отсутствие достаточного количества данных по растворимости различных соединений металлов в надкритическом паре при высоких температурах и давлениях. Кроме того, очень слабо изучено влияние на растворимость в паре наиболее распространенных соединений металлов присутствия других неорганических соединений.

Сжатые надкритические флюиды, газы и жидкости, привлекают к себе все большее внимание как растворители в различных технологических процессах. Об этом свидетельствуют многочисленные публикации по этому вопросу и организация в 1978 г. в ФРГ первого в мире симпозиума по техническому использованию надкритических флюидов в процессах разделения и экстракции различных технических продуктов. Отметим, что приоритет в разработке таких процессов принадлежит СССР.

Ценным качеством надкритических флюидов является возможность управлять их растворяющими и селективными свойствами при постоянной температуре, меняя лишь степень их сжатия. Низкие критические температуры и невысокие критические давления многих флюидов делают их незаменимыми в процессах разделения и экстракции высокомолекулярных и термоллабильных продуктов. Этому способствует и возможность регенерации растворителя из раствора только путем изотермического снижения давления.

В книге дана характеристика растворяющих и селективных свойств различных надкритических флюидов по отношению ко многим органическим и неорганическим веществам. Показана роль таких флюидов как растворителей в различных технических и природных процессах. Большую роль играют сжатые углеводородные газы как растворители жидких УВ в процессах их первичной и вторичной миграции в осадочных породах, приводящих к образованию и переформированию залежей углеводородов. Рассмотрены также основные закономерности этих процессов.

Надкритический водяной пар, выделяющийся из магматических расплавов, является сильным растворителем многих неорганических соединений, в том числе рудных минералов, и играет важную роль в процессах формирования некоторых рудных месторождений. Этому вопросу в книге уделено некоторое внимание.

В настоящее время еще не ясны все возможные области использования надкритических флюидов как растворителей. Есть все основания полагать, что им принадлежит большое будущее.

Список литературы

- Аммосов И. И., Тянсю-и. Стадии изменения углей и парагенетические отношения горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Алейников Г. Н., Зенкевич Ю. В., Василенко Г. В. Унос кальциевых соединений с паром сверхкритического давления. — Энергомашиностроение, 1968, № 7, с. 42—44.
- Бабалян Г. А., Мейнцер Г. П., Пантелеев В. Г. О применении углекислого газа для увеличения нефтеотдачи пластов. — Труды УфНИИ, Уфа, вып. XVII, 1967, с. 20—22.
- Багринцева К. И., Васильев В. Г., Ермаков В. И. Роль угленосных толщ в процессах генерации природного газа. — Геол. нефти и газа, 1968, № 6, с. 7—11.
- Балицкий В. С., Комова В. В., Озерова Н. А. Некоторые особенности кристаллизации киновари в гидротермальных растворах различного состава (по экспериментальным данным). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 12, с. 93—100.
- Белецкая С. Н. Экспериментальное изучение механизма первичной миграции рассеянных битумов из осадочных пород в однофазном газовом состоянии. — В кн.: Генезис нефти и газа. М., 1967, с. 420—428.
- Берзина А. Р., Сотников В. И. О физико-химических условиях образования некоторых отложений, связанных с субвулканическими гранитами. — В кн.: Рудообразующие среды по включениям в минералах. М., 1972, с. 164—169.
- Бэрнем К. В. Гидротермальные флюиды магматической стадии. — В кн.: Геохимия рудных месторождений. М., 1970, с. 40—58.
- Вассоевич Н. Б. Принципиальная схема вертикальной зональности и генерации углеводородных газов и нефти. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 5, с. 123—135.
- Вассоевич Н. Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. — В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1973, с. 11—59.
- Вассоевич Н. Б. Происхождение нефти. — Вестн. МГУ. Геология, 1975, № 5, с. 3—23.
- Ван-Тайл Ф. М., Паркер Б. Г., Скитерс И. И. Миграция и аккумуляция нефти и природного газа. М., Иност. лит., 1948.
- Виноградова Т. Л., Чахмахчев В. А. Региональные закономерности в изменении состава легких углеводородов нефтей и конденсатов как отражение процессов миграции. — Геол. нефти и газа, 1975, № 4, с. 48—55.
- Газы базальтовых лавовых рек Толбачинского трещинного извержения 1975—1976 гг. /Е. К. Мархинин, В. А. Ураков, Н. Е. Подклетов, В. В. Пономарев. — В кн.: Геологические и геофизические данные о большом Толбачинском трещинном извержении 1975—1976 гг. М., Наука, 1978, с. 112—110.
- Ганев И. Т. Растворимость и кристаллизация в хлоридном растворе. Докл. АН СССР, т. 221, № 6, 1975, с. 1427—1429.
- Геккер И. Е., Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н. Изучение возможности получения растительных масел из масличных семян с помощью сжатых газов. — Труды МИНХ. М., вып. 72, 1970, с. 3—9.
- Говоров И. Н. Зависимость послемагматического минералообразования от особенностей кристаллизации гранитной магмы, агрегатного состояния

растворов и специфического взаимодействия ионов.—В кн.: Физико-химические условия магматизма и метасоматоза. М., 1964, с. 5—24.

Горшков В. И. Палеотермальная зональность осадочных толщ.—Нефтегаз. геол. и геофиз., 1978, № 7, с. 14—18.

Грейтон Л. Природа рудообразующего флюида. М., Госгеолиздат., 1946.

Гуревич А. Е. Процессы миграции подземных вод, нефтей и газов. Л., Недра, 1969.

Гуревич Г. Р., Миркин М. И., Соколов В. А. Разработка газоконденсатных месторождений с применением сайклинг-процесса.—Обзор зарубежной литературы. ВНИИОЭНГ, Сер. газовое дело, 1970.

Гуревич Г. Р., Соколов В. А., Шмыгля П. Т. Разработка газоконденсатных месторождений с поддержанием пластового давления. М., Недра, 1976.

Гуревич Г. Р., Ширковский А. И. Методы исследования фазового поведения природных углеводородных смесей.—В кн.: Разработка нефтяных и газовых месторождений, т. 10. М., 1978, с. 5—62.

Деасфальтизация нефтяных остатков сжатыми газами на опытно-промышленной установке /Т. П. Жузе, Г. Н. Юшкевич, Г. С. Ушакова и др.—Химия и технология топлив и масел, 1967, № 1, с. 15—21.

Дифференцированная оценка перспектив нефте- и газоносности Западной Сибири по комплексу геолого-геохимической информации /С. П. Максимов, Т. А. Ботнева, М. К. Калинин, А. М. Бриндзинский—Геол. нефти и газа, 1976, № 11, с. 30—37.

Долгов Ю. А. О пневматолитовом минералообразовании и пневматолитовых месторождениях. Минералогическая термометрия и барометрия, т. I. М., Наука, 1968, с. 56—62.

Дурмишьян А. Г. Газоконденсатные месторождения. М., Недра, 1979.

Ермаков В. И., Кабанова З. В. Масштабы накопления угольного вещества и генерации газов в мезозойских отложениях молодых плит СССР.—Труды ВНИГРИ. Л., вып. 175, 1975, с. 60—82.

Ермаков Н. П. Современное состояние теории эндогенного рудообразования и возможности термобарогеохимии в прикладных направлениях.—В кн.: Термобарогеохимия в геологии. Владивосток, 1978, с. 111—117.

Жузе Т. П., Капелюшников М. А. Метод разделения нефти на фракции при невысоких температурах.—Труды Института нефти АН СССР. М., вып. I, 1954, с. 12—29.

Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н. Сжатые углеводородные газы как растворители нефти и нефтяных остатков.—Изв. АН СССР. ОТН, 1957, № 11, с. 63—68, № 12, с. 83—86.

Жузе Т. П., Сафронова Т. П., Раскина Р. С. Извлечение нефти из нефтеносных пород сжатыми углеводородными газами.—Новости нефтяной и газовой пром-сти. Нефтепромысловое дело, 1961, № 9, с. 32—36.

О критических параметрах нефте- и нефтегазовых систем /Т. П. Жузе, Г. Н. Юшкевич, Г. С. Ушакова, Е. А. Есаков.—Нефтяное хозяйство, 1963, № 6, с. 25—31.

Жузе Т. П. Новый метод деасфальтизации нефтяных остатков.—Химия и технология топлив и масел, 1966, № 9, с. 25—31.

Жузе Т. П., Сафронова Т. П. Экспериментальные исследования закономерностей переноса углеводородов (битума) через осадочные породы.—В кн.: Генезис нефти и газа. М., 1967, с. 404—412.

Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н., Ушакова Г. С. Изучение фазового равновесия в ширококипящих углеводородных смесях с газовым компонентом.—В кн.: Миграция нефти и газа и фазовые равновесия в углеводородных системах при высоких давлениях. М., 1969, с. 106—127.

Жузе Т. П. Сжатые газы как растворители. М., 1974.

Забродин П. И., Раковский Н. Л., Розенберг М. Д. Вытеснение нефти из пласта растворителями. М., Недра, 1967.

Закономерности распределения нормальных и изопреноидных алканов в гумусовых углях /Н. Д. Гуляева, О. А. Арефьев, Т. П. Емец и др.—Химия твердого топлива, 1978, № 1, с. 45—51.

Захарченко А. И. Фазовое состояние и состав последовательных выделений магматогенных флюидов, связанных с гранитами, и их роль в минералообразовании. — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М., 1972, с. 45—66.

Изменение состава газоконденсатных систем при миграции /В. А. Чахмахчев, Г. Н. Юшкевич, Т. Л. Виноградова, Т. П. Жузе. Геол. нефти и газа, 1974, № 2, с. 45—50.

Изучение битумоидов, извлеченных из осадочных пород сжатыми углеводородными газами /М. И. Гербер, Т. П. Жузе, В. П. Кондратьев и др. — Геол. нефти и газа, 1966, № 6, с. 42—45.

Изучение закономерностей фильтрации растворов углеводородов и нефти в сжатом газе через глинистые породы /Т. П. Сафронова, Т. П. Жузе, А. В. Сушили, Е. В. Кузнецова — В кн.: Миграция нефти и газа и фазовые равновесия в углеводородных системах при высоких давлениях. М., 1969, с. 17—28.

Калинко М. К., Левшунова С. П. Адсорбция газообразных углеводородов на разных стадиях литогенеза. — В кн.: Тезисы Трудов VIII Международного Конгресса по органической геохимии. М., 1977, с. 74—75.

Капелюшников М. А. К вопросу о миграции и аккумуляции рассеянной нефти в осадочных породах. — Докл. АН СССР, новая серия, 1954, т. 99, № 6, с. 1077.

Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М., Недра, 1969.

Катагенез органического вещества и газообразование по экспериментальным данным /В. Л. Соколов, О. А. Арефьев, Н. Д. Гуляева и др. — В сб.: Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976, с. 309—323.

Козлов В. П., Токарев Л. В. Масштабы газообразования в осадочных толщах (на примере Донецкого бассейна). — Сев. геол., 1961, № 7, с. 19—35.

Колодий В. В. Подземные конденсационные и солюционные воды нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений. Киев, Наукова думка, 1975.

Колонин Г. Р. Кислотность—щелочность рудообразующих растворов и возможные формы переноса металлов. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразования. М., 1978, с. 27—34.

Кравцов А. И., Оникиенко С. К. Сравнительные данные о составе летучих компонентов магмы. — Изв. вузов. Геология и разведка, 1975, № 8, с. 58—66.

Краускопф К. Возможная роль летучих соединений металлов в генезисе руд. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М., вып. 3, 1966, с. 315—343.

Кричевский И. Р. Фазовое равновесие в растворах при высоких давлениях. М., Госхимиздат, 1952.

Кузнецов В. А., Оболенский А. А. Вопросы генезиса ртутных месторождений и проблема источника рудного вещества. — Геология и геофизика, 1970, № 4, с. 44—47.

Лазько Е. М., Ляхов Ю. В., Пизнюр А. В. Газовые растворы и их роль в эндогенном минералообразовании. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. I, М., 1968 с. 46—55.

Лесняк В. Ф. О стадийности рудообразующих процессов по данным изучения включений растворов и расплавов в минералах. — В кн.: Symposium problem of postmagmatic ore desposition. Prague, vol. 1, 1963, p. 490—493.

Лидин Г. Д. Ученые о газах угольных месторождений СССР., М., МГИ, 1968, с. 1—19.

Линецкий В. Ф. Миграция нефти и формирование ее залежей. Киев, Наукова думка, 1965.

Линецкий В. Ф. Миграция нефти и газа на больших глубинах. Киев, Наукова думка, 1974.

Лютер Ю. Г., Скрипка В. Г., Намиот А. Ю. Фазовые равновесия нефтя-

- ных фракций с водой. Реф. научно-технич. сб. ВНИИОЭНГ. Сер. Нефтепромысловое дело, 1978, № 1, с. 32—34.
- Мартынова О. И.* Некоторые вопросы растворимости малолетучих неорганических соединений в водяном паре при высоких температурах и давлениях. — Физ. химия, 1964, т. XXXVIII, № 5, с. 1065—1075.
- Максимов С. П., Ларская Е. С., Хаханова И. Н.* О формировании Оренбургского газоконденсатного месторождения. — Геол. нефти и газа, 1976, № 11, с. 11—12.
- Масленникова В. Я., Вдовина Н. А., Циклис Д. С.* Растворимость воды в сжатом азоте. — Физ. химия, 1971, т. XLV, № 9, с. 2384.
- Мейсон Б.* Основы геохимии. М., Недра, 1971.
- Набоко С. И.* Особенности гидротермальных процессов в областях активного вулканизма. — В кн.: Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М., 1974, с. 249—255.
- Намиот А. Ю.* Фазовые равновесия в добыче нефти. М., Недра, 1976.
- Намиот А. Ю., Скрипка В. Г.* Общий характер фазовых равновесий в двойных системах, содержащих углеводороды и воду при повышенных температурах и давлениях. — Труды ВНИИ. М., вып. 60, 1974, с. 155—166.
- Овчинников Л. Н.* Геохимические критерии связи процессов магматизма и рудообразования. — Изв. АН АрмССР. Сер. Наука о Земле, 1977, т. 30, № 4—5, с. 78—93.
- Овчинников Л. Н.* Плутогенные гидротермальные месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., 1968, с. 443—488.
- Озерова Н. А., Унанова О. Г.* О распределении ртути в лавах действующих вулканов Камчатки и Курильских островов. — Геолог. рудных м-ний, 1965, т. 7, № 1, с. 15—20.
- Опыт мягкого термоллиза органического вещества осадочных пород.* — В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков /Н. Б. Вассоевич, А. А. Геодекян, В. В. Ильинская и др. М., 1976, с. 317—324.
- О ртути в нефтяных и газовых месторождениях СССР* /—Н. А. Озерова, Ю. И. Пиковский, Н. Д. Шикина и др. — Геол. рудных м-ний, 1974, № 4, с. 85—91.
- Парпарова Г. М.* О принципах углепетрографической классификации рассеянного вещества. — Бюл. НТИ ВИАМС. Сер. Изучение вещественного состава минерального сырья и технологического обогащения руд, 1968, № 8, с. 10—14.
- Польстер Л. А.* Физико-химические особенности и гидрогеологические факторы миграции природных растворов. Л., Недра, 1967.
- Применение углекислого газа в добыче нефти* /В. Балинт, А. Бан, Ш. Долежал, П. И. Забродин. М., Недра, 1977.
- Равновесие жидкость—газ в системе циклогексан—аммиак* /Р. О. Пряникова, Р. М. Пленкина, Н. И. Киселева, Г. Д. Ефремова. — Физ. химия, 1971, т. XLV, № 6, с. 1532—1534.
- Разработка газоконденсатных месторождений* /А. Х. Мирзаджанзаде, А. Г. Дурмишьян, А. Г. Ковалев, А. Алахвердиев. М., Недра, 1967.
- Рогозина Е. А.* О балансовой стороне процесса углефикации органического вещества пород. — Труды ВНИГРИ. Л., вып. 279, 1969, с. 159—163.
- Родионова К. Ф.* Органическое вещество и нефтематеринские породы девона Волго-Уральской нефтегазоносной области. М., Недра, 1967.
- Ртуть в газах продуктивных горизонтов верхнего палеозоя Северо-Западной Европы* /В. В. Глушко, Е. П. Гольдбехер, Е. П. Мюллер и др. — Геол. нефти и газа, 1974, № 10, с. 44—48.
- Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа.* М., Недра, 1965.
- Рыжик В. М.* Опыт применения и перспективы метода смешивающегося вытеснения нефти двуокисью углерода. — Экспресс-информация ВНИИОЭНГ. Сер. Нефтепромысловое дело, 1979, № 16, с. 10—16.

Сауков А. А., Айдинян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии руги. М., Наука, 1972.

Сафронова Т. П., Жузе Т. П., Сушилин А. В. Закономерности хроматографического разделения при миграции смеси углеводородов нефти в газовой фазе через породы — В кн.: Миграция нефти и газа и газожидкостное равновесие газожидкостных систем при высоких давлениях. М., 1972, с. 32—50.

Сейдж Б. Х. Термодинамика многокомпонентных смесей. М., Недра, 1969.

Сергеевич В. И., Жузе Т. П., Есаков Е. А. Растворимость углеводородов в пластовых водах как фактор первичной миграции. — В сб. Закономерности формирования и размещения месторождений нефти и газа в геотектонических областях территории стран СЭВ. М., 1975, с. 58—67.

Сергеевич В. И., Жузе Т. П., Бурова Е. А. Углеводороды, извлекаемые водой из рассеянного органического вещества осадочных пород. — В сб.: Проблемы геологии нефти, М., вып. 8, 1976, с. 35—44.

Сергеевич В. И., Жузе Т. П., Есаков Е. А. О первичной миграции углеводородов в водной фазе. — В сб.: Происхождение и миграция нефти и газа. Киев, 1978, с. 110—119.

Смирнов В. И. Рудообразующие элементы ювенильных газов вулканов Толбачика. — Геол. рудных м-ний, 1976, № 6, с. 82—85.

Смит Ф. Г. Физическая геохимия. М., Недра, 1968.

Содержание руги в некоторых газовых и газоконденсатных месторождениях СССР /Л. М. Зорькин, Е. В. Стадник, Г. А. Юрин, В. К. Сотников.— Геол. нефти и газа, 1974, № 10, с. 48.

Соколов В. А. Газы земли. М., Недра, 1966.

Соколов В. А. Процессы образования нефти и газа. — В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., 1972, с. 16—39.

Соколов В. Л., Гуляева Н. Д., Узюк В. И. Газообразование на высоких стадиях углефикации (по экспериментальным данным). — Геол. нефти и газа, 1978, № 10, с. 34—38.

Сорокин И. П. Растворимость руги в воде в интервале температур 300—500°C и давлений 500—1000 ат. — Докл. АН СССР, т. 213, № 4, 1973, с. 852—855.

Справочник термодинамических величин (для геологов). Под ред. Тураринова. М., Атомиздат, 1971.

Старобинец И. С., Брауде А. Н. Изучение относительной растворимости циклогексановых и циклопентановых углеводородов в сжатых газах. — Докл. АН УзССР, 1971, № 3, с. 38—39.

Старобинец И. С. Геолого-геохимические особенности газоконденсатов. Л., Недра, 1974.

Степанова Г. С. Фазовые превращения углеводородных смесей газоконденсатных месторождений. М., Недра, 1974.

Стырикович М. А., Хохлов Л. К. Исследование растворимости солей в водяном паре сверхкритических параметров. — Теплоэнергетика, 1957, № 2, с. 3—7.

Султанов Р. Г., Скрипка В. Г., Намиот А. Ю. Влагосодержание метана при высоких температурах и давлениях. — Газ. пром-сть, 1971, № 4, с. 6—8.

Султанов Р. Г., Скрипка В. Г., Намиот А. Ю. Растворимость метана в воде при повышенных температурах и давлениях. — Газ. пром-сть, 1972, № 5, с. 6—7.

Сушилин А. В., Сафронова Т. П., Жузе Т. П. Вязкость и плотность модельных газоконденсатных систем при высоких давлениях. — В кн.: Пути повышения эффективности разработки газоконденсатных месторождений с целью более полного извлечения конденсата из недр. Ставрополь, 1972, с. 42—43.

Сушилин А. В., Сафронова Т. П., Жузе Т. П. Вязкость и плотность углеводородных систем в газовой фазе при высоких давлениях и температурах. — В сб.: Закономерности формирования и размещения месторождений

нефти и газа в тектонических областях территорий стран—членов СЭВ. М., 1975, с. 76—82.

Тернер Ф. И., Ферхуген И. Петрология изверженных и метаморфических пород. М., Иностр. лит, 1961.

Туаринов А. И., Наумов В. Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. — В кн.: I Международный геохимический конгресс. Т. II, М., 1973, с. 7—20.

Туровский С. Д., Носырев И. В., К вопросу о самостоятельности пневматолитовых процессов в магматогенном рудообразовании. — В кн.: Symposium problems of post magmatic ore deposition. Prague, vol. 1, 1963, p. 502—504.

Туфанов В. Н. Термодинамические барьеры формирования глубинных минералообразующих флюидов. — В сб.: Термобарогеохимия минералообразования. Ростов, 1976, с. 13—29.

Ушакова Г. С., Жузе Т. П. О влиянии азота на константы фазового равновесия углеводородов. — Газ. пром-сть, № 9, 1977, с. 51—52.

Ушакова Г. С., Жузе Т. П., Соколова В. П. Изучение газожидкостного равновесия в смесях углеводородов при высоких температурах и давлениях. — В кн.: Физические свойства коллекторов нефти при высоких давлениях. М., 1979, с. 100—108.

Федорчук В. П. Перегретые флюиды в формировании гидротермолитов. — В кн.: V Всесоюзное совещание по термобарогеохимии земной коры и рудообразования. Тезисы докладов. Уфа, 1976, с. 72.

Франк Е. У. Надкритическая вода. — В сб.: Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций. М., вып. 2, 1971, с. 100.

Хант Дж. М. Происхождение нефти в карбонатных породах. — В кн.: «Органическая геохимия. М., вып. 3, 1971, с. 217—245.

Хитаров Н. И. Четырехсотградусная изотерма системы H_2O-SiO_2 в пределах давления до 4000 кгс/см². Геохимия, 1956, № 1, с. 62—66.

Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б. Основные закономерности отделения воды из магматических расплавов гранитного состава. — Геохимия, 1967, № 11, с. 1274—1285.

Химизм и металлоносность вулканических газов и продуктов их реакций на новых Толбачинских вулканах в 1975 г. М. А. Меняйлов, Л. П. Никитина, Л. П. Власова и др. — В кн.: Геологические и геофизические данные о большом трещинном Толбачинском извержении 1975—1976 г. М., 1978, с. 117—124.

Циклис Д. С. Фазовые равновесия в двойных системах при сверхкритических параметрах. М., Химия, 1969.

Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., Химия, 1976.

Шилов Ю. С. Растворимость метана в водонасыщенной толще осадочных пород и ее влияние на формирование залежей при неотектонических подвижках. — Информ. научно-технич. сборник ВНИИОЭНГ. Нефтегаз. геол. и геофиз., 1970, вып. 24, с. 14—17.

Шилов Ю. С., Макаренко Ф. А. Роль диффузионных процессов в формировании и разрушении залежей углеводородных газов. — Докл. АН СССР, т. 221, № 6, 1975, с. 1433—1435.

Эттингер И. А. Газоёмкость ископаемых углей. М., Недра, 1966.

Эттингер И. А. Природная равновесная система «уголь—метан» и методы ее изучения. — Успехи химии, 1965, т. 34, вып. 7, 1185—1198.

Юшкевич Г. Н., Жузе Т. П. Сопоставление растворимости кислородо-содержащих органических веществ и углеводородов в сжатом метане и углекислом газе. — В кн.: Вопросы геохимии нефтегазоносных областей. М., 1962, с. 26—31.

Adams J. B. Differential solution of plagioclase in supercritical water. — Amer. Mineralogist, 1968, vol. 53, No. 9—10, p. 1603—1613.

Altwani Z., Schneider G. Druckeinfluss auf die Entmischung flüssiger Sys-

tems. VI. Phasengleichgewichte und kritischen erscheinungen in System Benzol—H₂O zwischen 250 u 368°C bis 3700 bar.—Berichte der Bunsengesellschaft, 1967, Bd. 71, Nr. 6, s. 633.

Alwani Z., Schneider G. M. Phasengleichgewichte, kritische Erscheinungen und p—v—t Data in binären Mischungen von Wasser mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bis 420°C u 2200 bar.—Berichte der Bunsengesellschaft, 1969, Bd. 73, Nr. 3, s. 295.

Anderson G. M., Burnham C. W. The solubility of quartz in supercritical water.—Amer. Jour. Sci., 1965, vol. 263, p. 494—511.

Antony B. u. Berkowitz L. A study of the feasibility of a supercritical pressure distillation process for the separation of fresh water from sea water.—U. S. Nat. Acad. Sci. New-York, pub. 568, 1958, p. 80—90.

A quick method for the microanalytical evaluation of the dissolving power of supercritical gases /E. Stahl, W. Schilz, E. Schutz, E. Willing.—Chem. Angew. Chemie Intern. Ed. 1978, vol. 17, № 10, p. 731—738.

Azarnoosh A., McKetta J. J. Vapor—liquid equilibrium in the methane—n-decane—nitrogen system.—J. Chem. Eng. Data. 1963, vol. 8, No 4, p. 513—519.

Barnes H. L., Ellis A. I. Ionization in aqueous solutions.—In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Appendix 2. New-York, vol. 2, 1967, p. 636—649.

Barnes H. L., Czamanske G. K. Solubility and transport of ore minerals.—In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New-York, vol. 2, 1967, p. 334—381.

Bartle K. D., Martin T. G., Williams D. F. Chemical nature of a supercritical gas extract of coal at 350°C.—Fuel, 1975, vol. 54, p. 226.

Bartmann D., Schneider G. M. Experimental results and physicochemical aspects of supercritical fluid chromatography with carbon dioxide as mobile phase.—J. Chromatog., 1973, vol. 83, p. 135—145.

Berzina A. B., Sotnikov V. I. Physicochemical conditions of endogene processes in copper-molybdenum deposits in central Asia.—Econ. geol., 1977, vol. 72, p. 25—36.

Besserer G. J., Robinson D. B. Equilibriumphase properties of n C₁₅H₁₂—CO₂ system.—J. Chem. Eng. Data. 1973, vol. 18, N 4, p. 416—419.

Besserer G. J., Robinson D. B. Equilibriumphase properties of i=C₅H₁₂—CO₂ system.—J. Chem. Eng. Data, 1975, vol. 20, N 1, p. 93—96.

Blount C. W., Dickson F. W. The solubility of anhydrite (CaSO₄) in NaCl—H₂O from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1969, vol. 33, p. 227—245.

Brunner G., Peter S., Wenzel H. Phase equilibrium in the systems n-heptane — nitrogen, methylcyclohexane — nitrogen and n-heptane — methylcyclohexane — nitrogen at high pressures.—Chem. Eng. J., 1974, vol. 7, p. 99—104.

Burnham C. W. Hydrothermal fluids at the magmatic stage.—In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New-York, 1967, p. 34—76.

Chao I., Wilhoit R. C., Zwolinski B. Estimation of the thermodynamic properties of steam. Paris.—Proceedings VIII-th International Conference on Properties of Steam, 1974, p. 100—103.

Crerar D. A., Anderson G. M. Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions.—Chem. Geol., 1971, vol. 8, No. 2, p. 107—122.

Currie K. L. On the solubility of albite in supercritical water in the range 400 to 600°C and 750 to 3500 bars.—Amer. Jour., Sci., 1968, vol. 266, p. 321—341.

Danneil A., Tödheide K., Franck E. U. Verdampfungsgleichgewicht und kritischen kurven in den system athane — wasser und butan — wasser bei hohen drücken.—Chem. Ing. Techn., 1967, Bd. 39, Nr. 13, s. 816—822.

Dudziak K. H., Franck E. U. Messungen der viscositat des wassers bis 560°C and 3500 bar.—Berichte der Bunsengesellschaft, 1966, Bd. 70, Nr. 9/10, s. 1120—1128.

- Eggers R.* Large-Scale industrial plant for extraction with supercritical gases. — *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, vol. 17, No. 10, p. 751—754.
- Ellis A. J.* The chemistry of some explored geothermal systems. — In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New-York, 1967, vol. 11, p. 465—514.
- Fenske M. R., Braun W. G., Thompson W. H.* Technical data book Petroleum refining. New-York, A.P.I., 1966.
- Franck E. U.* Water and aqueous solutions at high pressures and temperatures. — *Pure and Applied Chemistry*, 1970, vol. 24, No. 1, p. 13—30.
- Gammon J. B., Boresik M., Holland H. D.* Potassium — sodium ratios in aqueous solutions and coexisting silicate melts. — *Science*, 1969, vol. 163, p. 179—181.
- Gouw T. H., Jentoft R. E.* Supercritical fluid chromatography. — *J. Chromatog.*, 1972, vol. 68, p. 303—323.
- Gouw T. H., Jentoft R. E.* Practical aspects in supercritical fluid chromatography. — In: *Advances in Chromatography*. Amsterdam, vol. 13, 1975, p. 1—28.
- Havlena Z.* Condensate recovery by cycling at declining pressure. — *Proceedings 7-th World Petroleum Congress*. Mexico, 1967, vol. 6, p. 383—393.
- Heger K., Franck E. U.* Experimentelle Bestimmung der Dielektrizitäts konstanten des Wassers bis 500°C and 5000 bars. — *Proceedings VII-th International Conference on properties of steam*. Tokyo, 1968, p. 25—27.
- Heitmann H. G.* The solubility of inorganic compounds in water and steam with particular reference to silica and iron oxides and its deposits in power plant sysles. — *Proceedings of the 8-th International Conference on the properties of water and steam*. Paris, 1974, vol. 2, p. 686—705.
- Helgeson H. G.* Thermodynamic of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. — *Am. Jour. of Sci.*, 1969, vol. 267, No. 7, p. 789—804.
- Heng-Joo-Ng, Robinson D.* Equilibrium phase properties of the toluene — carbon dioxide system. — *J. Chem. Eng. Data*, 1978, vol. 23, No. 4, p. 325—328.
- High pressure gaschromatography of nonvolatiles species / J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren, R. A. Keller.* — *Science*, 1968, vol. 161, No. 3848, p. 67—73.
- Holland H. D.* Gange minerals in hydrothermal deposits. — In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New-York, 1967, p. 382—432.
- Holland H. D.* Granites, solutions and base metal deposits. — *Econ. geol.*, 1972, vol. 67, No. 3, p. 281—301.
- Holm L. W.* Status of CO₂ and hydrocarbon miscible oil recovery method. — *J. Petr. Technol.*, 1976, vol. 28, No. 1, p. 76—84.
- Hubert P., Vitzthum O. G.* Fluid extraction of hops, spices and tabacco with supercritical gases. — *Angew. Chem: Int. Ed.*, 1978, vol. 17, No. 10, p. 710—715.
- Jüntgen H., Karweil J.* Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflözen. I. — *Gasbildung, Erdöl und kohle — Erdgaspetrochemie*, 1966, Bd. 19, Nr. 4, s. 251—258.
- Jüntgen H., Karweil J.* Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflözen. II. — *Gasspeicherung Erdöl und Kohle — Erdgas — Petrochemie*, 1966, Bd. 19, Nr. 5, s. 339—344.
- Equilibrium phase properties of the CO₂—HC₇ system / H. Kalra, H. Kubota, D. Robinson, Heng-Joo-Hg.* — *J. Chem. Eng. Data*, 1978, vol. 23, No. 4, p. 317—321.
- Killing I. A., Burnham C. W.* Partitioning of chloride between a silicate melt and coexisting aqueous phase from 2 to 8 kilobars. — *Econ. Geol.*, 1972, vol. 67, No. 2, p. 231—235.
- Klesper E.* Chromatography with supercritical fluids. — *Angewandte Chemie. Intern. Ed.*, 1978, vol. 17, No. 10, p. 738—747.

- Klesper E., Hartman W.* Apparatus and separations in supercritical fluid chromatography. — *Enr. Polym. J.*, 1978, vol. 14, p. 77.
- Lehman H., Ruschitzky E.* Die Löslichkeit von Feststoffen und Flüssigkeiten im komprimierten Gasen. — *Chem. Techn.*, 1966, Bd. 18, Nr. 5, s. 280—289.
- Lentz H., Franck E. U.* Phase equilibria and critical curves of binary ammonia — hydrocarbon mixtures. — *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, vol. 17, No. 10, p. 728—730.
- Lindgren W.* Mineral deposits. 4-th Ed. New-York, McGraw-Hill, 1970, 33.
- Liphard K. G., Schneider G. M.* Phase equilibria and critical phenomena in fluid mixtures of CO₂+2, 6, 10, 15, 19, 23-hexamethyltetracosane up to 423°K and 100 MPa. — *J. Chem. Thermodyn.*, 1975, vol. 7, No. 9, p. 805—814.
- McLaren J., Myers M. N., Giddings J. C.* Dense — gas chromatography of nonvolatile substances of high molecular weight. — *Science*, 1968, vol. 159, No. 3811, p. 199—202.
- Maier S., Franck E. U.* Die Dichte des Wassers von 20 bis 85°C und von 100 bis 6000 bar. — *Beicht der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1966, Bd. 70, Nr. 6, s. 639—645.
- Marquis F., Vandembrouke M.* Étude expérimentale de la genèse et de la migration de composés gazeux au sein d'in massif, argileux. — *Révue l'Inst. Français du Pétrole*. Paris, 1971, Février, p. 3—7.
- Mikolaj P. G., Lachmann D.* Prediction of vapor — liquid equilibria of petroleum fraction. — *Amer. Inst. Chem. Eng. J.*, 1971, vol. 17, No. 2, p. 343—349.
- Morey G. W., Hesselgesser J. M.* The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. — *Econ. Geol.*, 1951, vol. 46, No. 8, p. 821—836.
- Morse W. F.* Eastern devonian shales: developing potential for future gas supplies. — *Amer. Gas. Assoc.*, 1976, vol. 58, No. 10, p. 4—7.
- Nakamura Y., Kushirol I.* Composition of the gas phase in Mg₂SiO₄ — SiO₂ — H₂O system at 15 kbar. — *Cornegie Inst. Annu. rept. Dir. geophys. lab.* Washington, 1973—1974, p. 255—258.
- Natural gas processors suppliers association.* Tulsa, Engineering Data Book (NGPSA), 1972.
- Peng D. J., Robinson D. B., Bishnoi P. R.* The use of the Soave — Redlich — Kwong equation of state for prediction condensate fluid behaviour. — *Proceeding of the 9-th World Petroleum Congress Panel Disc.* Tokyo, 1975, p. 377—388.
- Peter S., Brunner G.* Trennung schwerflüchtiger stoffe mit komprimierten Gasen in Gegenstromkolonnen. — *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, vol. 17, No. 10, p. 794—798.
- Phasengleichgewichte und kritische Erscheinungen in binaren Mischsystem bis 1500 CO₂ mit C₈, HC₉, HC₁₃ and nC₁₆ / G. Schneider, Z. Alwani, W. Heim and und all.* — *Chem. Ing. Technol.*, 1967, Bd. 39, Nr. 11, p. 649—656.
- Poston R. S., McKetta J.* Vapour-liquid equilibrium in the methane-*n*-hexane — nitrogen system. — *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 1965, vol. 11, No. 5, p. 917—920.
- Poston R. S., McKetta J.* Vapour-liquid equilibrium in the methane-*n*-hexane system and *n*-hexane — nitrogen. — *J. Chem. Eng. Data*, 1966, vol. 11, No. 3, p. 362—364.
- Prausnitz J. M.* Molecular thermodynamic of fluid phase equilibria. New-York, Prentice — Hall Inc., 1969.
- Prodany N. W., Williams B.* Vapour-liquid equilibria in methane — hydrocarbon systems. — *Chem. Eng. Data*, 1971, vol. 16, No. 1, p. 1—6.
- Rosenhauer M., Egglar D. H.* Solution of H₂O and CO₂ in diopsid melt. — *Carnegie inst. annu. repp. dir. geophys. lab.* Washington, 1975, p. 474—479.

Russ R. CO₂ turned larly wells into «ice cream cones». — West Oil Rept., 1976, vol. 33, No. 12, p. 34—36.

Schneider G. M. Phase equilibria in binary fluid systems of hydrocarbons with CO₂, H₂O and CH₄. — Phase equilibria and gas mixture properties, 1968, vol. 64, No. 88, p. 9—16.

Schneider G. M. Physico-chemical principles of extraction with supercritical gases. — Angew. Chem. Int. Ed., 1978, vol. 17, No. 10, p. 716—727.

Shipman L. M., Kohn J. P., Heterogeneous phase and volumetric equilibrium in the methane — n — nonane system. — J. Chem. Eng. Data, 1966, vol. 11, No. 2, p. 176—179.

Sie S. T., Rijnders G. W. Chromatography with supercritical fluids. — Analyt. Chem. Acta, 1967, vol. 38, No. 1, p. 31—45.

Sie S. T., Rijndere Q. W. High pressure gas chromatography and chromatography with supercritical fluids. III. Fluidliquid — chromatographie. — Separation Science, 1967, vol. 2, No. 6, p. 729—753.

Sie S. T., Van Beersum W., Rynders G. W. A. High pressure gas chromatography and chromatography with supercritical fluids. I. The effect of pressure on partition coefficients in gas liquid chromatography with carbon dioxide as a carrier — gas. — Separation science, 1966, vol. 1, No. 4, p. 459—490.

Soave G. Equilibrium constants from a modified redlichkwong equation of state. — Chem. Eng. Sci., 1972, vol. 27, No. 6, p. 1197—1203.

Sourirajan S., Kennedy G. C. The system H₂O — NaCl at elevated temperatures and pressures. — Amer. Jour. Sci., 1962, vol. 260, No. 2, p. 115—141.

Wasen Van J., Schneider G. M. Pressure and density dependence of capacity ratios in supercritical fluid chromatography (S.F.C.) with carbon dioxide as mobile phase. — Chromatographa. 1978, vol. 8, No. 6, p. 274—276.

Welte D. H. Kohlenwasserstoffgenese in Sedimentgesteinen. — Geol. Rundschau, 1966, Bd. 55, s. 131—144.

Wendland H. G., Glemser O. Über die einwirkung von Wasser auf SiO₂ bei höheren Drücken und Temperaturen. — Naturwissenschaft, 1963, Bd. 50, s. 352—353.

Whitehead J. C., Williams D. F. Solvent extraction of coal by supercritical gases. — J. Inst. of Fuel, 1975, vol. 48, December, p. 182—183.

Whitney J. A. Vapor generation on a quartz monzonite magma: A synthetic model with application to porphyry copper deposits. — Econ. Geol., 1975, vol. 70, No. 2, p. 346—358.

Whitney J. A. A synthetic model for vapor generation in Tonalite magmas and its economic ramification. — Econ Geol., 1977, vol. 72, No. 4, p. 686—690.

Wilke G. Extraction with supercritical gases. — Angew. Chem. Ind. Ed., 1978, vol. 17, No. 10, p. 701—702.

Wise V. S. Solvent extraction of coal. — Chemistry and Industry, 1970, No. 29, p. 950—951.

Young R. E., Fairfield W. H., Dykstral H. Performance of high pressure gas ingestion Project, Swanson River Field, Alaska. — J. Petrol. Technol., 1977, vol. 29, No. 2, p. 99—104.

Zosel K. Separation with supercritical gases: Practical Applications. — Angew. Chemie. Intern. Ed., 1978, vol. 17, No. 10, p. 702—709.

Оглавление

Введение	3
Глава I. Теоретические представления о растворимости веществ в сжатых газах	5
Глава II. Характеристика физических и термодинамических свойств сжатых газов при различных температурах и давлениях . .	16
Угледородные газы	16
Углекислый газ	18
Надкритический водяной пар	19
Глава III. Методы определения растворимости веществ в сжатых газах	26
Статический метод	27
Динамический метод	28
Глава IV. Растворимость веществ в различных газах под давлением	30
Жидкие углеводороды в углеводородных газах	30
Растворимость нефтей, их широких фракций, тяжелых остатков и твердых углеводородов в углеводородных газах . . .	35
Растворимость органических кислот и спиртов в углекислом газе и метане	43
Растворимость углеводородов в углекислом газе, азоте и аммиаке.	45
Растворимость воды в углеводородных газах, углекислом газе и азоте	51
Глава V. Растворимость неорганических веществ в надкритическом водяном паре	59
Соли, хорошо растворяющиеся в надкритическом водяном паре	61
Строение растворов солей, хорошо растворяющихся в надкритическом водяном паре	66
Неорганические соединения, слабо растворяющиеся в водяном паре	68
Окислы и гидроокислы металлов	71
Растворимость ртути в различных газах и надкритическом водяном паре	79
Растворимость минералов и компонентов изверженных пород в надкритическом водяном паре	84
Глава VI. Разделение смесей термически неустойчивых веществ с помощью сжатых газов	92
В аналитической практике	92
Нефти	98
Тяжелые нефтяные остатки	101
Различные технические продукты	103
Глава VII. Сжатые газы как экстрагирующие растворители	105
Деасфальтизация нефтяных остатков	105
Экстракция нефти из нефтеносных песков	106
Извлечение озокерита из озокеритовых руд	107
Экстракция ланолина из шерстного жира	108
Экстракция растительных масел из масличных семян и полу-	

чение экстрактов из различного пищевого сырья, а также из угля	109
Глава VIII. Применение сжатых газов для увеличения отбора конден- сата и нефти из газоконденсатных и нефтяных залежей	115
Глава IX. Роль природных газов в образовании залежей углеводоро- дов в осадочных породах	121
Глава X. Роль надкритических водяного пара и газов, выделяющихся из магматических расплавов в образовании эндогенных руд- ных месторождений	140
Состав летучих компонентов, выделяющихся из магмы	141
Содержание воды в магме и некоторые закономерности вы- деления ее из расплавов изверженных пород	143
Роль надкритических флюидов в образовании эндогенных рудных месторождений	149
Заключение	153
Список литературы	154

Тамара Пантелеймоновна Жузе

РОЛЬ СЖАТЫХ ГАЗОВ
КАК РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Редакторы издательства Л. К. Серебрякова,
Т. А. Дементьева
Обложка художника В. Е. Те
Художественный редактор В. В. Шутько
Технический редактор Л. Я. Голова
Корректор Е. В. Мухина

ИБ № 3041

Сдано в набор 17.02.81. Подписано в печать 06.05.81 Т-08845.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. Гарнитура «Литературная».
Печать высокая. Усл. печ. л. 10,5 Усл. кр.-отт. 10,75. Уч.-изд. л. 11,5.
Тираж 580 экз. Заказ 179/7419—7 Цена 55 коп.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19

Подольский филиал ПО «Периодика» Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Подольск, ул. Кирова, д. 25